

УДК 691.3

МИКРОСТРУКТУРА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БАЗАЛЬТОФИБРОБЕТОНА НА КАРБОНАТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ

Когай Э.А., Макарова Е.С., Федоркин С.И.

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, ул. Киевская, 181, Россия
email: kogay_emil@mail.ru

Аннотация: В статье приведены результаты электронномикроскопического и рентгеноструктурного исследований микроструктуры мелкозернистого базальтофибробетона на карбонатных заполнителях крымских месторождений.

Предмет исследования: мелкозернистый базальтофибробетон на карбонатных заполнителях.

Материалы и выводы: В качестве материалов для проведения исследований выбраны карбонатные породы – известняки месторождений Крыма, различающиеся по генезису: мраморовидные, нуммулитовые, известняк-ракушечник; портландцемент ЦЕМ 142,5Н (ПЦ 500 ДО) и базальтовые волокна РБР-18-Т10/12. Структуру исследуемых систем изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии на микроскопе РЭМ-106, рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН – 2,0.

Результаты: Исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа РЕМ - 106, SELMI при 2000-кратном увеличении, показали, что область контакта между фиброй и матрицей при разных заполнителях характеризуется плотным соприкосновением поверхностей и отсутствием трещин и зазоров. На поверхности самих волокон наблюдается новообразование, представляющие собой кристаллы портландцемента, а частицы известнякового наполнителя сцементированы кристаллическим кальцитом CaCO_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав опытных образцов представлен в основном как негидратированными минералами портландцемента C_3S ($d=1,765$), C_2S ($d=2,883$), C_4AF ($d=2,053$), C_3A ($d=2,702$), так и гидратными минералами цементного камня (портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, этtringит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, двухкальциевый гидросиликат $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.)

Выводы: Электронно-микроскопические исследования поверхности базальтового волокна показали отсутствие или минимальную деградацию волокон, работающих в агрессивной среде ПЦ. Рентгенофазовым анализом установлены особенности фазового состава ПЦ-камня с базальтовым волокном. Изучена контактная зона цементного камня с базальтовым волокном и карбонатным заполнителем и показано влияние микроструктуры на увеличение сцепления между компонентами базальтофибробетона.

Ключевые слова: базальтофибробетон, микроструктура, цементный камень, контактная зона, поверхность базальтовых волокон.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Развитие науки о бетоне в настоящее время заключается в использовании процессов управляемого структурообразования, направленных на получение материалов с заданными свойствами, благодаря более глубокому изучению их микроструктуры.

Из многочисленных достижений науки о бетонах наиболее значительными оказались те, которые углубили представления о процессах, происходящих на микроуровне и способствующих улучшению основных характеристик бетона – прочности, деформативности и долговечности. Среди них – научное обоснование процессов гидратации цемента и формирования его структуры в присутствии дисперсно-армирующих волокон. Прочность контактной зоны и сцепления зерен заполнителя цементным камнем играют исключительно важную роль в формировании структуры и свойств бетонов. Применение базальтового волокна позволяет модифицировать структуру цементного камня на микроуровне с целью придания бетону свойств, обеспечивающих высокую эксплуатационную надежность конструкции.

В настоящее время в Крыму эксплуатируется более 100 карьеров по добыче известнякового камня и стеновых блоков для строительства жилых и общественных зданий, а также других объектов различного назначения [1]. По некоторым данным, ежегодно образуется 1 млн. м³ известняковых отходов. Вопросы использования отходов известняка в качестве заполнителя для дисперсно-армированного бетона, а также, изучение его микроструктуры, на наш взгляд, изучены недостаточно и вызывают необходимость дополнительных исследований.

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Высокая адгезия цементного вяжущего и заполнителя определяется многими факторами, которые в совокупности влияют на строение и свойства контактной зоны и величину сцепления. Относительная роль каждого фактора оценивается различными учеными по-разному.

По мнению И. Фаррана [2], между цементным камнем и заполнителем существуют три вида связи: а) механическое сцепление за счет неровностей поверхности заполнителя; б) ионная связь за счет прорастания решеток цементного камня и заполнителей; в) капиллярная связь, обусловленная наличием жидкой фазы на границе цементный

камень-заполнитель. Если устранить механическое сцепление (путем полировки поверхности), то останется сцепление второго (ионная связь) и третьего (капиллярная связь) родов. Сцепление с известняком и кальцитом осуществляется, по мнению Фаррана, в результате взаимного структурного прорастания цементного камня и заполнителей, что было подтверждено структурным анализом контактной зоны. Петрографический анализ показал, что в случае применения карбонатных пород в зоне контакта образуются помимо обычных кристаллогидратов, новообразования типа 3CaO , Al_2O_3 , CaCO_3 , $n\text{H}_2\text{O}$.

Исследования В.Ф. Журавлева и Н.П. Штейера [3] показали, что величина сцепления между вяжущим и заполнителем обуславливается не только механическими факторами, но и физико-химическими процессами и образованием в контактной зоне кристаллогидратов.

В опытах А.К. Шрейбера, Г.И. Горчакова и Л.И. Абрамова [4] сцепление цементного раствора с камнем также возрастало с увеличением пористости камня. Прочность сцепления с известняком в 1,5-1,7 раза выше, чем с гранитом.

В.И. Буй пришел к заключению, что отсос воды заполнителями приводит к повышению адгезионных сил. Определенное влияние на сцепление заполнителей с цементным камнем оказывают также объемные изменения цементного теста при твердении. Усадочные деформации приводят к ослаблению сцепления камня с заполнителями, поэтому поглощение влаги из цементного теста сухими пористыми заполнителями в первый период времени является благоприятным фактором, так как снижает фактическое водоцементное отношение, а следовательно – усадочные деформации цементного камня.

Результаты опытов И.И. Егорова [5], Н.Г. Ковалева [6], И.Ф. Фильченкова [7], Р.Л. Маиляна [8] и других, свидетельствует о том, что сцепление цементного камня с карбонатными заполнителями значительно лучше, чем с высокопрочными заполнителями из изверженных пород.

Целью настоящей статьи является исследование микроструктуры мелкозернистого базальтофибробетона на карбонатных заполнителях.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для проведения исследований выбраны карбонатные породы – известняки месторождений Крыма, различающиеся по генезису: мраморовидные, нуммулитовые и известняк-ракушечник.

Физико-механические характеристики и химический состав нуммулитового известняка месторождения Скалистое, известняка-

ракушечника Бешараньского месторождения и мраморовидного известняка карьера Мраморный приведены в нашей работе [1].

В качестве вяжущего применяли портландцемент Новороссийского цементного завода ЦЕМ 142,5Н (ПЦ 500 ДО). Исследования проводили на базальтовых волокнах РБР-18-Г10/12.

Максимальная крупность зерен карбонатного заполнителя не превышала 5мм. Из полученного фиброраствора способом виброформования изготавливали образцы-балочки размером 4x4x16см.

Структуру исследуемых систем изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии на микроскопе РЕМ-106, SELMI.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН – 2,0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа РЕМ - 106, SELMI при 2000-кратном увеличении, показали, что область контакта между фиброй и матрицей при разных заполнителях характеризуется плотным соприкосновением поверхностей и отсутствием трещин и зазоров (рис.1).

На поверхности самих волокон наблюдаются новообразования, представляющие собой кристаллы портландцемента (рис. 2), а частицы известнякового наполнителя сцементированы кристаллическим кальцитом CaCO_3 .

В контактной зоне наполнителя с цементным камнем и волокном, видно, что цементный камень заполняет неровности поверхности зерна известняка-ракушечника, и, тем самым, увеличивает сцепление между составляющими.

На микрофотографии поверхности скола цементного камня с мраморовидным наполнителем и базальтовым волокном (рис. 3) просматривается плотное взаимное прорастание кристаллов зерен заполнителя и новообразований на поверхности базальтового волокна, что обеспечивает прочный контакт между ними.

Плотно расположенные кристаллические отложения на базальтовом волокне имеют пентагондодекаэдровую форму (рис. 4). Данный кристаллический сросток цементного камня возник за счет микроскопических кристаллических сростков, которые или объединяются в единый кристаллический сросток, или остаются в структуре цементного камня в виде микроскопических включений, разобращенных тоберморитовым гелем. В тоберморитовом геле дисперсной фазой являются субмикроразветвленные гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации силикатных фаз портландцементного клинкера.

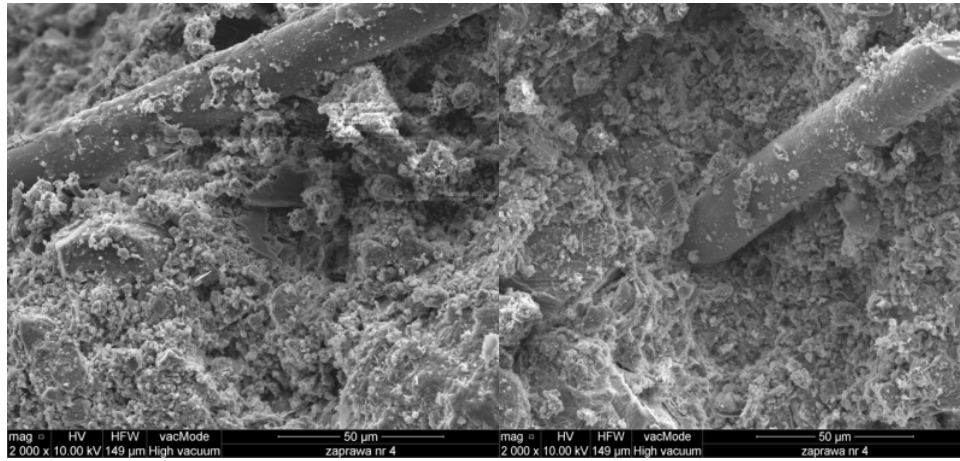


Рис.1. Поверхность скола цементного камня на известняках-ракушечниках с базальтовым волокном, ×2000
Fig.1. Chipping surface of cement stone on limestone shells with basalt fiber, ×2000

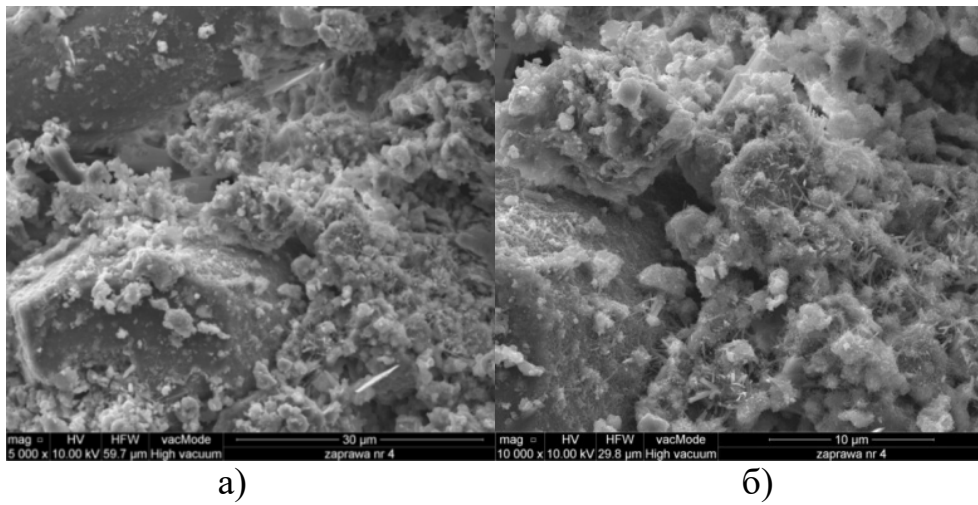


Рис. 2. Контактная зона цементного камня, известняка-ракушечника и базальтового волокна: а) –×5 000, б) –×10 000
Fig. 2. Contact zone of cement stone, shell limestone and basalt fiber: а) –×5,000, б) –×10,000

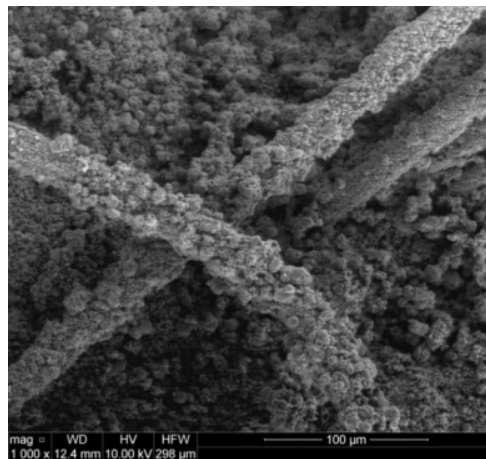


Рис. 3. Поверхность скола цементного камня на мраморовидном заполнителе с базальтовым волокном, ×1000
Fig. 3. The surface of the chipped cement stone on a marble-like aggregate with basalt fiber, ×1000

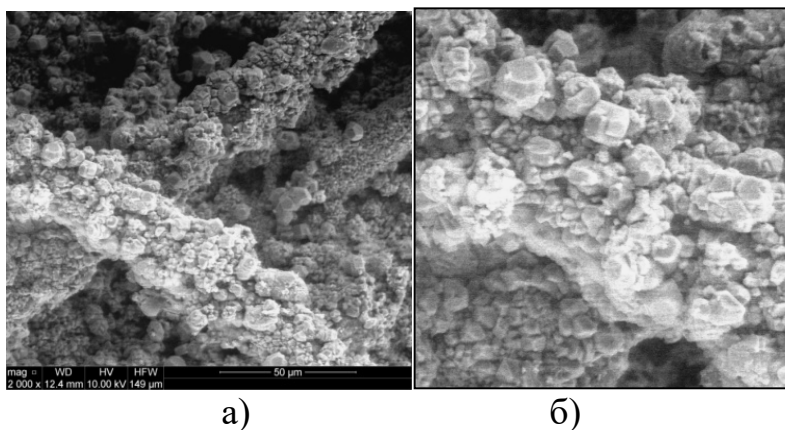


Рис.4. Поверхность базальтового волокна, x2000:
а) – кристаллические отложения на базальтовом волокне; б) – пентагондodeкаэдровая форма кристаллов.

Fig.4. Surface of basalt fiber, x2000:
a) – crystalline deposits on basalt fiber; b) – pentagon dodecahedral shape of crystals.

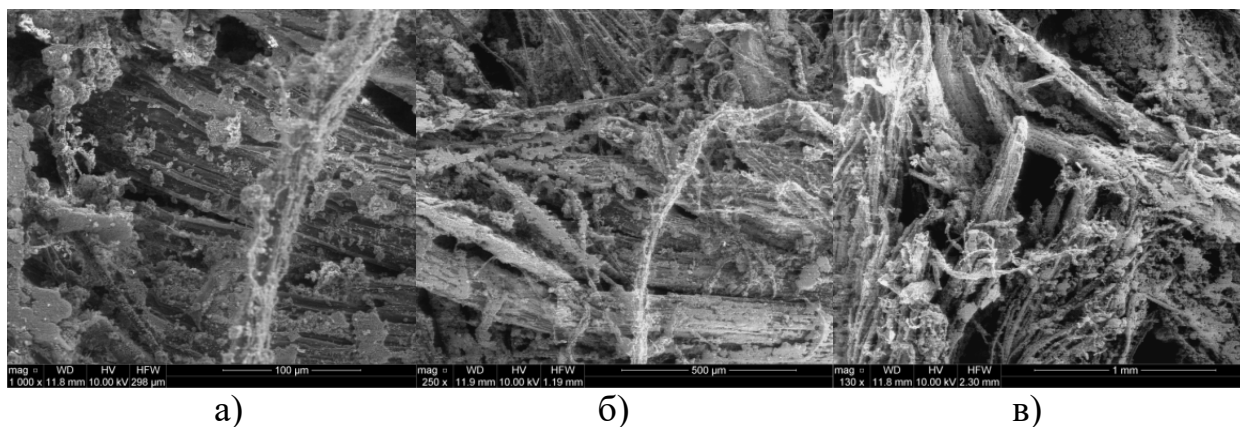


Рис.5. Поверхность скола цементного камня на нуммулитовом заполнителе с базальтовым волокном:

а) –×1000, б) –×250, в) –×130.
Fig.5. The chipping surface of cement stone on nummulite aggregate with basalt fiber:
а) –×1000, б) –×250, в) –×130.

Увеличение прочности цементного камня происходит за счет влияния базальтового волокна на концентрацию напряжений в местах ослабленных структурными дефектами, и порами.

Идентификацию новообразований, возникающих в цементном камне с базальтовым волокном, проводили с помощью рентгенофазового анализа. Исследованию подвергались образцы портландцементного камня без добавки волокон и с базальтовым волокном в возрасте 1 и 28 сут. твердения. Рентгенограммы представлены на рис. 6 и 7.

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав опытных образцов представлен в основном как негидратированными минералами портландцемента C_3S ($d=1,765$), C_2S ($d=2,883$), C_4AF ($d=2,053$), C_3A ($d=2,702$), так и гидратными минералами цементного камня

(портландит $Ca(OH)_2$, этtringит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, двухкальциевый гидросиликат $Ca_2SiO_4 \cdot nH_2O$ и др.)

Рентгенограммы цементного камня с базальтовыми волокнами отличаются от рентгенограмм образцов цементного камня меньшей интенсивностью дифракционных максимумов портландцемента и более интенсивными дифракционными максимумами ПЦ минералами алита с белитом ($C_3S + C_2S$). В среднем интенсивность пиков $Ca(OH)_2$ портландцементного камня с базальтовым волокном по сравнению с цементным камнем без базальтовых волокон снижается в 1,2 раза, а интенсивность пиков $C_3S + C_2S$ возрастает в 1,5 раза, что свидетельствует о влиянии добавки базальтовых волокон на замедление процессов гидратации портландцемента.

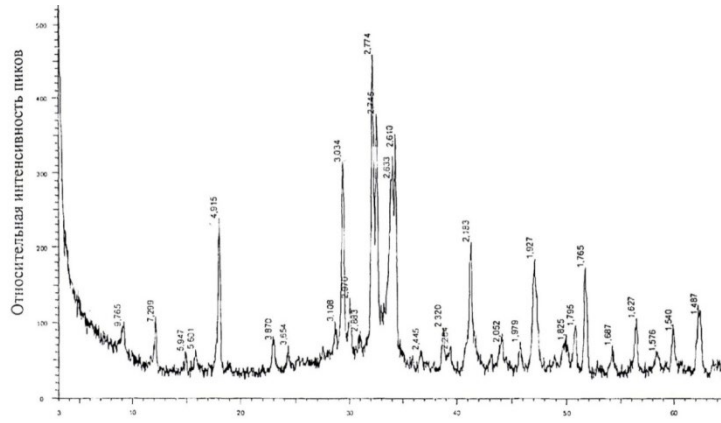


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов гидратации портландцементного камня в возрасте 1 сут.
Fig. 6. Radiograph of hydration products of Portland cement stone at the age of 1 day.

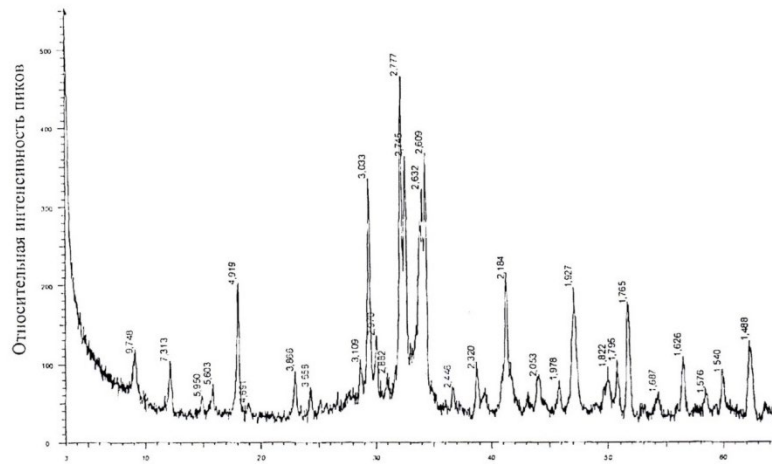


Рис. 7. Рентгенограмма продуктов гидратации портландцементного камня с базальтовыми волокнами в возрасте 1 сут.
Fig. 7. X-ray of hydration products of Portland cement stone with basalt fibers at the age of 1 day.

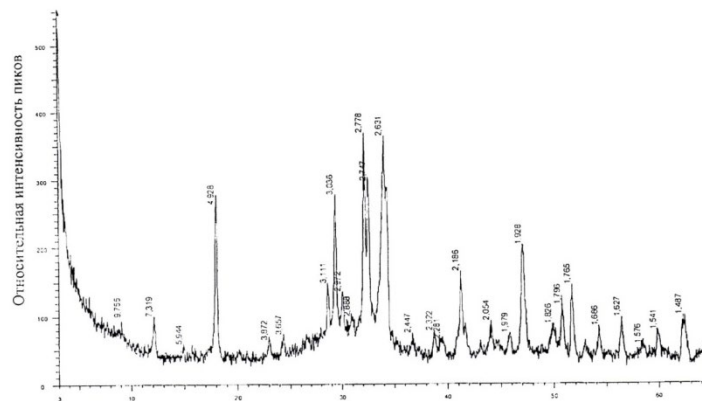


Рис. 8. Рентгенограмма продуктов гидратации портландцементного камня в возрасте 28 сут.
Fig. 8. Radiograph of hydration products of Portland cement stone at the age of 28 days.

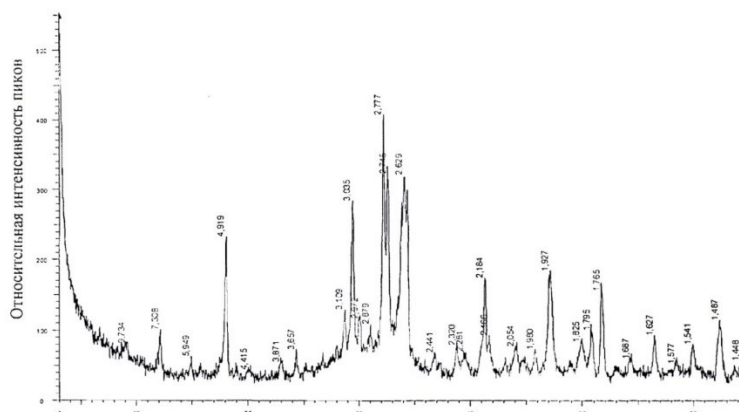


Рис. 9. Рентгенограмма продуктов гидратации портландцементного камня с базальтовыми волокнами в возрасте 28 сут.
Fig. 9. Radiograph of hydration products of Portland cement stone with basalt fibers at the age of 28 days.

ВЫВОДЫ

1. Электронномикроскопические исследования поверхности базальтового волокна показали отсутствие или минимальную деградацию волокон работающих в агрессивной среде портландцемента. Установлено, что за счет частичного разрушения волокна с образованием раковин на его поверхности, прочность сцепления камня и волокна увеличивается.

2. Рентгенофазовым анализом установлены особенности фазового состава портландцементного камня с базальтовым волокном. Показано, что материал дисперсных волокон вступает во взаимодействие с продуктами гидратации цемента так, что базальтовое волокно, как на первые, так и на 28 сутки поглощает портландит. В среднем интенсивность пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ портландцементного камня с базальтовым волокном относительно состава без базальтового волокна снизилась в 1,2 раза, а интенсивность пиков $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$ возросла в 1,5 раза, что свидетельствует о влиянии добавки базальтовых волокон на замедление процессов гидратации портландцементных минералов.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Минерально-сырьевая база строительной индустрии Крыма: Справочник / авт. – сост. Н.В. Любомирский, С.И. Федоркин. – Симферополь: ИТ «Ариал», 2021. – 540 с.
2. Farrain I. Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés / I. Farrain // «Revue des matériaux de construction et travaux publics», 1956. – N490, 491, 492.
3. Журавлев В.Ф. Сцепление цементного камня с разными материалами / В.Ф. Журавлев. Н.П. Штейнер // «Цемент», 1952. – №1.
4. Шрейберг А.К. Влияние породы и состояния камня на его сцепление с бетоном / А.К. Шрейберг,

Г.И. Горчаков, Л.И. Абрамов // Изв. ВНИИГ, т.71. Л. – М., – 1962.

5. Егоров И.И. О сцеплении цементного камня с поверхностью щебня и гравия / И.И. Егоров // Вестник Военно-инженерной академии им. Куйбышева, вып. 65 М., 1952.

6. Ковалев И.И. Исследование прочностных свойств жесткого бетона для аэродромных покрытий. Автореф. Канд. Дисс. Л., 1958.

7. Фильченко И.Ф. Влияние качества щебня из карбонатных пород на свойства бетона. Автореф. Канд. Дисс. М., 1965.

8. Маилян Р.Л. Бетон на карбонатных заполнителях / Р.Л. Маилян // Изд-во Ростовского ун-та. – Ростов-на-Дону. – 1967. – 271 с.

REFERENCES

1. Mineral resource base of the construction industry of the Crimea: Reference book / author – comp. N.V. Lyubomirsky, S.I. Fedorkin. – Simferopol: "Ariall", 2021. – 540 p.
2. Farrain I. Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés / I. Farrain // "Revue des matériaux de construction et travaux publics", 1956. – N490, 491, 492.
3. Zhuravlev V.F. Adhesion of cement stone with different materials / V.F. Zhuravlev, N.P. Steiner // "Cement", 1952. – No. 1.
4. Schreyberg A.K. The influence of the rock and the state of the stone on its adhesion to concrete / A.K. Schreyberg, G.I. Gorchakov, L.I. Abramov // Izv. VNIIG, vol. 71. L. – M., – 1962.
5. Egorov I.I. On the adhesion of cement stone to the surface of crushed stone and gravel / I.I. Egorov // Bulletin of the Military Engineering Academy. Kuibysheva, issue 65 M., 1952.
6. Kovalev I.I. Investigation of the strength properties of rigid concrete for airfield coatings. Autoref. Cand. Diss. L., 1958.

7. Filchenko I.F. The influence of the quality of crushed stone from carbonate rocks on the properties of concrete. Autoref. Cand. Diss. M., 1965.

8. Mailyan R.L. Concrete on carbonate aggregates / R.L. Mailyan // Publishing House of the Rostov University. – Rostov-on-Don. – 1967. – 271s.

MICROSTRUCTURE OF FINE-GRAINED BASALT FIBER CONCRETE ON CARBONATE FILLERS

Kogai E.A., Makarova E.S., Fedorkin S.I.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Kievskaya str., 181, Russia
email: kogay_emil@mail.ru

Abstract: The article presents the results of electron microscopic and X-ray structural studies of the microstructure of fine-grained basalt fiber concrete on carbonate aggregates of Crimean deposits.

Subject of research: fine-grained basalt fiber concrete on carbonate aggregates.

Materials and conclusions: Carbonate rocks – limestones of Crimean deposits, differing in genesis: marble-like, nummulite, limestone-shell rock; Portland cement CEM 142.5H (PC 500 TO) and basalt fibers RBR-18-T10/12 were selected as materials for research. The structure of the studied systems was studied using electron scanning microscopy on a SEM-106 microscope, X-ray diffraction analysis was performed on a DRON -2.0 diffractometer.

Results: Studies conducted using the electron microscope REM - 106, SELMI at 2000x magnification, showed that the area of contact between the fiber and the matrix with different fillers is characterized by dense contact of surfaces and the absence of cracks and gaps. Neoplasms representing Portland cement crystals are observed on the surface of the fibers themselves, and limestone filler particles are cemented with crystalline calcite CaCO_3 . X-ray phase analysis showed that the phase composition of the prototypes is mainly represented by non-hydrated Portland cement minerals C3S ($d=1.765$), C2S ($d=2.883$), C4AF ($d=2.053$), C3A ($d=2.702$), and hydrated cement stone minerals (Portlandite $(\text{OH})_2$, ettringite $\text{CaO AL}_2\text{O}_3 3\text{CaSO}_4 3\text{H}_2\text{O}$, bicalcium hydrosilicate $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 n\text{H}_2\text{O}$, etc.)

Conclusions: Electron microscopic studies of the basalt fiber surface have shown the absence or minimal degradation of fibers operating in an aggressive PC environment. X-ray phase analysis has established the features of the phase composition of a PC stone with basalt fiber. The contact zone of cement stone with basalt fiber and carbonate aggregate was studied and the effect of microstructure on the increase in adhesion between the components of basalt fiber concrete was shown.

Key words: basalt fiber concrete, microstructure, cement stone, contact zone, surface of basalt fibers.