

Петр Иванович ЮХНЕВСКИЙ, кандидат химических наук, доцент
Белорусского национального технического университета

Владимир Михайлович ЗЕЛЕНКОВСКИЙ, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Института физико-органической химии НАН Беларуси

Владимир Сергеевич СОЛДАТОВ, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией
Института физико-органической химии НАН Беларуси

О МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ГИДРОСИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ И ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК-ПЛАСТИФИКАТОРОВ

ON A STRUCTURE GEL HYDROSILICATE AND THE INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES PLASTICIZERS

Приведены компьютерные модели структуры гидросиликатного геля C-S-H без добавок и с добавками-пластификаторами. Показано, что химические добавки выталкивают межслоевую воду, что влияет на деформационные свойства бетонов.

Введение в цементные материалы атомных примесей в виде химических добавок способствует образованию дефектов в кристаллических решетках гидросиликатов кальция и легированию структуры, что приводит к затруднению движения дислокаций и повышению прочности композита.

Given computer model of the structure hydrosilicate C-S-H gel without additives and with additives, plasticizers. It was shown that chemical additives interlayer water ejected, which affects the deformation properties of concrete.

Introduction to cementitious materials atomic impurities in the form of chemical additives promotes the formation of defects in the crystal lattice doped calcium hydrosilicates and structure, which leads to blocking of dislocation and an increase in strength of the composite.

МОДЕЛИ НАНОСТРУКТУРЫ ГЕЛЯ C-S-H

Алит — аналог трехкальциевого силиката в портландцементном клинкере — является основной фазой, которая определяет ход твердения и нарастания начальной прочности цементного камня. В полностью гидратированном цементе или C_3S 60 %–70 % твердой фазы состоит из C-S-H, который обуславливает важнейшие свойства цементного камня: прочность, устойчивость объема, проницаемость, усадку и ползучесть. Помимо этого, C-S-H характеризуется высокой прочностью адгезионного контакта с другими продуктами гидратации цемента [1, 2].

Считается общепризнанным слоистый характер строения C-S-H, подобный природному минералу тобермориту. Состав гидросиликатов кальция определяется составом жидкой фазы и температурой и включает следующие основные группы [3]:

— волластонит с призматической или волокнистой формой кристалла, некоит, окенит, ксонотлит, фошагит, гиллебрандит;

— тоберморит, присутствующий как в кристаллической, так и в аморфной фазе в форме фольги, пучка, нити;

— C-S-H (I) — неполно закристаллизованная структура с отношением C/S = 1,0–1,5. Эта структура существует в виде фольги или пластинок, образованных в результате реакции $Ca(OH)_2$ с кремниевой кислотой;

— C-S-H (II) — также неполно закристаллизованная структура, образованная гидратацией C_3S с отношением C/S = 1,5–2,0; существует в виде нитей;

— аморфная тоберморитовая фаза, именуемая гидросиликатным гелем: имеет вид фольги, нитей, изометрически взаимосвязанных частиц; площадь поверхности составляет около $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что гель C-S-H, с точки зрения его структуры, может быть разделен на две группы: внут-

ренний — внешний [2], средний — поздний продукт [4], продукт с низкой и высокой плотностью [5]. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния [6] установлено доминирующее содержание в структуре геля частиц радиусом 3–5 нм.

Известны следующие основные модели структуры C-S-H.

Модель Пауэрса-Брунауэра [7] — коллоидная модель C-S-H с радиусом частиц 10 нм. Согласно этой модели, гель подобен плохо закристаллизованному варианту минерала тоберморита. Частицы удерживаются между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами, но не исключаются и наличие некоторых химических связей между частицами.

Модель Фельдмана и Середы [8] гидратированного портландцементного геля также предполагает, что гель — плохо закристаллизованный вариант слоистого силиката. При этом роль воды сложнее: она может проникать в пространство между слоями и являться частью структуры, способствуя приданию жесткости системе. При этом процесс удаления воды из межслоевого пространства — обратимый.

Модель Тенниса и Дженнингса [5] — количественная коллоидная модель C-S-H двух типов по плотности. Отдельные элементы имеют шаровидную форму с диаметром около 5 нм и представляют собой небольшие тоберморит подобные частицы. В зависимости от стереологической конфигурации и условий гидратации образуются структуры C-S-H с низкой (НП) или высокой плотностью (ВП). Модель согласуется с обычными методами определения площади поверхности, может прогнозировать содержание воды и плотность в зависимости от относительной влажности.

По модели [5] в начале гидратации образуется $C-S-H_{\text{вн}}$, что связано с неограниченным поровым пространством, тогда как $C-S-H_{\text{вн}}$ образуется на последующих этапах гидратации цемента, когда в микроструктуре

доминируют реакции диффузии. Этот переход происходит на нанометрическом уровне и частично объясняет, почему довольно часто при измерении аналогичного C-S-H получаются различные величины плотности. С возрастом, а также при высушивании и/или нагружении материала происходит сжатие структуры C-S-H_{нп} с переходом ее к структуре типа C-S-H_{вп} [9].

Таким образом, фазу C-S-H можно представить в виде скопления частиц размером примерно 5 нм, которые группируются на более высоком масштабном уровне в агрегаты размером 30–100 нм. Каждая из элементарных частиц представляет собой агрегированные субмикроструктуры, имеющие слоистое строение. При этом в последнее время стало возможным установление деформативных характеристик твердой фазы геля ($E_{сг} = 63\text{--}66$ ГПа, $\mu = 0,3$). Такое представление структуры геля подтверждается современными методами тонких исследований и способствует реализации коллоидного представления о свойствах C-S-H (рис. 1).

В соответствии с этим полагают, что реальный C-S-H является слоистым гибридом двух природных минералов-аналогов: 1,4 нм тоберморита $\text{Ca}_4\text{Si}_5\text{O}_6 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ и женнита $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$ [10].

В [10] методом компьютерного моделирования (использовали метод GCMC) получена модель геля 1,4 Å тоберморита (рис. 2). При этом установлена взаимосвязь между химическим составом и свойствами (плотностью) геля C-S-H. В молекулярной модели изменялось отношение C/S (удалением групп SiO_2) и количество адсорбированной воды. Одновременно замерялись межслоевые расстояния и рассчитывалась плотность структуры. Установлено, что в равновесии адсорбированная вода увеличивает плотность до 2,56 г/см³, что близко к экспериментальному значению, определенному с помощью рассеяния нейтронов (2,60 г/см³). При этом, если не фиксировать положение слоев, происходит некоторое увеличение межслоевого расстояния с 1,13 до 1,19 нм и снижение плотности до 2,45 г/см³. Химический состав модели соответствует формуле $1,65\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СВОЙСТВА ГИДРОСИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ

Во всех приведенных выше моделях вода оказывает значительное влияние на структуру C-S-H. Влияние воды на свойства гидросиликатного геля исследовалось многими учеными и различными методами [1]. Значительная часть воды в гидратированном цементном тесте находится между межслоевыми листками, раздвигает эти листки на расстояния, несколько большие, чем одна молекула воды. Измеренные значения модуля упругости показывают, что межслоевая вода ведет себя как часть твердого тела, повышая модуль упругости. При удалении воды из капилляров возникает равнодействующее сжимающее напряжение. Удаление ее из межслоевого пространства влияет на соединения частиц или слоев.

В большинстве моделей вода находится в трех составляющих геля: в виде монослоя, адсорбированная на поверхности; в межслоевом пространстве; в порах геля. При этом удаление воды из межслоевого пространства приводит, по терминологии авторов [11], глобулы к краху, а при удалении поровой воды — листы C-S-H претерпевают изменения формы и ориентации по отношению к ближайшим соседям.

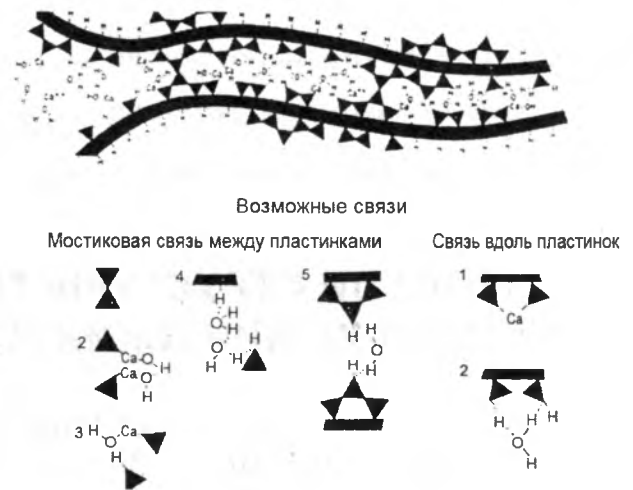
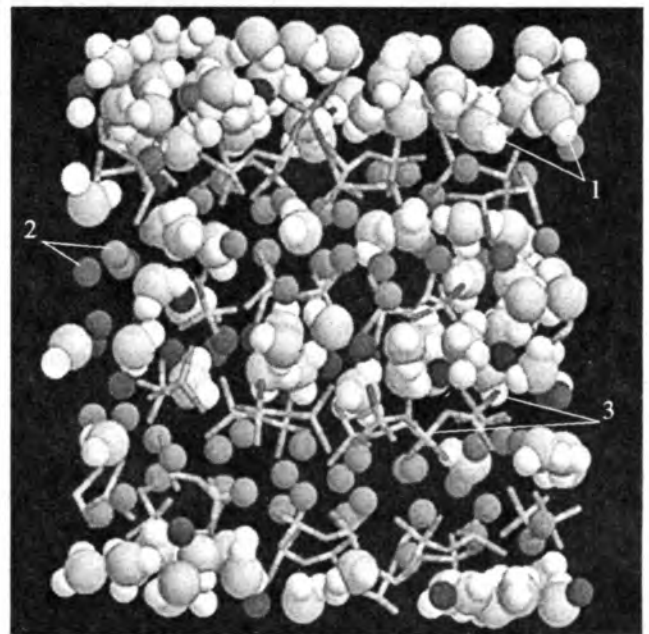


Рис. 1. Предполагаемая структура C-S-H, иллюстрирующая связи между слоями и полимеризацию силикатных цепей [1]



1 — атомы кислорода и водорода в молекуле воды; 2 — ионы кальция (межслоевые и внутрислоевые); 3 — атомы кремния и кислорода в тетраэдрах

Рис. 2. Компьютерная модель геля C-S-H [11]

При действии напряжений на гидратированный C-S-H-гель в области межслоя происходит сдвиг молекул воды; локализация напряжения происходит в форме скольжения, облегченного смазочным действием молекул воды [11]. В отсутствие воды релаксация напряжений проявляется в виде необратимой деформации. Присутствие воды, с одной стороны, понижает прочность структуры, а с другой — придает ей упругие свойства. Для расчетной модели C-S-H упругие свойства хорошо согласуются с данными, полученными с применением наноразмерного кластера для оценки упругости и твердости наноразмерных кластеров частиц C-S-H.

Установлено [2, 10], что в гидросиликатном геле гидраты кальция-кремния не являются кристаллами в чистом виде, а представляют собой некий гибридный кристаллической и аморфной составляющих. В двухмерном пространстве один базовый элемент гидратированного C_3S содержит некоторые отклонения от природного аналога минерала тоберморита. В слоях треугольников

(кремниевых тетраэдров) каждый третий, шестой и девятый из них отклонены от горизонтальной оси вверх или вниз (в сторону соседних слоев оксида кальция). В образовавшихся "дырах" (в слоях оксида кальция) располагаются молекулы воды.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ C_3S В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК-ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Известно, что пластификаторы влияют не только на механические свойства бетонов, но и на деформационные. Например, легкие фракции суперпластификатора С-3 существенно повышают ползучесть бетонов [12]. При увеличении прочности бетона пластификаторы зачастую снижают его модуль упругости (по сравнению с бетоном такого же класса без добавки) [13]. Кроме того, неясно, как распределяется добавка-пластификатор в гидратированном цементном камне. Представляло интерес определить влияние добавок-пластификаторов на структуру геля С-S-H.

Подобного рода информацию позволяют получить методики квантово-химического моделирования. Ранее в [14] были выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты взаимодействия молекул воды и пластификатора — полиметиленафталинсульфоната (ПНС) натрия с поверхностью алита. Установлено, что в водной среде натриевая соль диссоциирует, и образовавшиеся гидратированные ионы взаимодействуют с алитом по отдельности. При этом ион натрия гидратируется несколькими молекулами воды и взаимодействует с алитом практически так же, как и свободная вода. Это происходит по ряду причин. Во-первых, положительный заряд гидратного комплекса экранирован образовавшейся гидратной сферой. Во вторых, молекулы воды, образующие данную сферу, жестко структурированы и не могут реализовать наиболее выгодные положения для взаимодействия (рис. 3).

Как видно из рис. 3, одна сульфогруппа взаимодействует с двумя соседними атомами кальция поверхности. При этом один из ионов кальция связан с двумя атомами кислорода сульфогруппы, а соседний — с одним. Энергия связывания добавки с поверхностью алита составила 540 кДж/моль на одну функциональную группу, что существенно выше аналогичных величин для двух молекул воды (190 кДж/моль для одной молекулы воды). Образовавшиеся связи S-O-Ca аналогичны таковым в сульфате кальция, устойчивом к взаимодействию с водой.

Таким образом, квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что добавка С-3 значительно прочнее связывается с поверхностью алита, чем молекулы воды, и способна вытеснять последние с поверхности.

Для моделирования взаимодействия добавок с С-S-H авторами статьи был построен молекулярный фрагмент тоберморита из кристаллографических данных [2]. Фрагмент включал 335 атомов и по сравнению со стехиометрическим составом трехсиликата кальция содержал недостаток кальция. То есть граничные атомы кальция заменялись на атомы водорода — оборванные валентности замыкались атомами водорода или гидроксильными группами.

Расчеты выполняли с помощью программного комплекса МОРАС 2012 с использованием полуэмпирического метода PM7 [15, 16]. Проводили полную оптимизацию геометрии молекул добавок. Геометрия фрагмента

тоберморита являлась фиксированной. Модель фрагмента тоберморита со связанной водой приведена на рис. 4, а с водой и добавками — на рис. 5 и 6.

Вода в рассматриваемой авторами модели адсорбируется не только в областях межслоя, но также и внутри слоя вокруг атомов кремнезема. В итоге примерно 60 молекул воды распределяются на двух пластинах с 19 атомами кремния. Молекулы воды в межслое связаны между собой водородными связями (энергия связи — 10–20 кДж/моль).

Добавки-пластификаторы — нитронат на основе смолы ДЭГ-1 (добавка ПО-1) и суперпластификатор

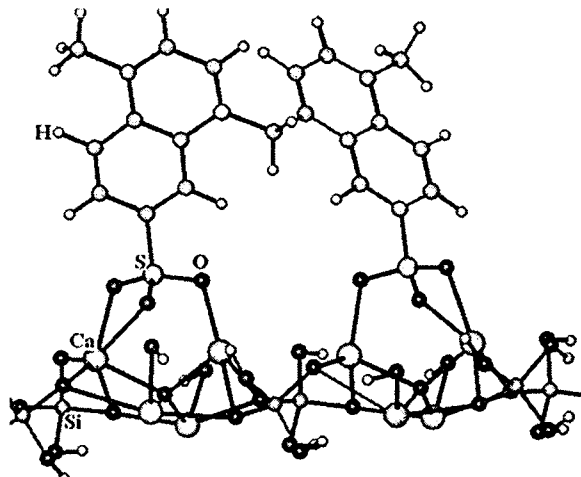


Рис. 3. Схема взаимодействия гидратированной поверхности трехкальциевого силиката с молекулой ПНС суперпластификатора С-3

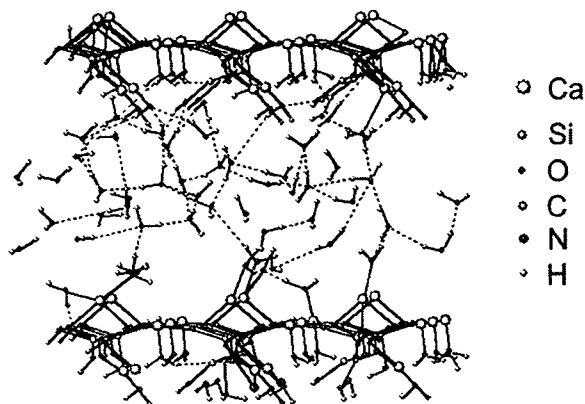


Рис. 4. Модель фрагмента 1,4 тоберморита со связанной водой

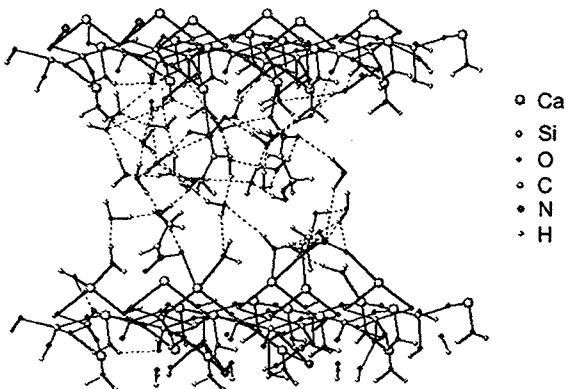


Рис. 5. Модель фрагмента 1,4 тоберморита со связанной водой и добавкой ПО-1

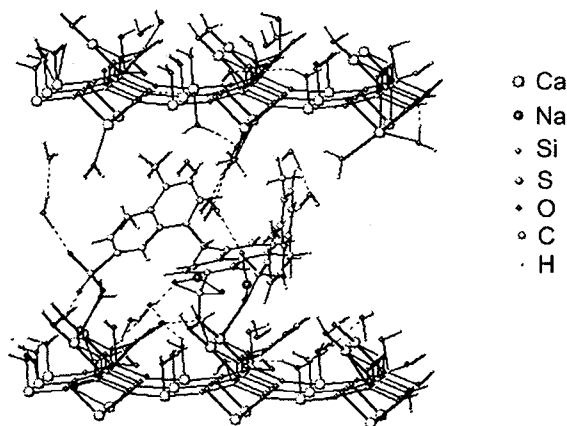


Рис. 6. Модель фрагмента 1,4 тоберморита со связанной водой и добавкой С-3

С-3 — распределяются в межслое тоберморита; при этом ионогенными функциональными группами добавки образуют ионные связи с кальцием, а остальной частью молекулы — водородные связи с молекулами воды. В связи с большим размером молекулы добавка С-3 способна закрепляться одновременно на двух сторонах межслоя (см. рис. 6). Поскольку энергия взаимодействия функциональных групп добавок более чем в два раза превышает энергию взаимодействия воды с кальцием (для NO_2^- $\Delta H_f = 474$ кДж/моль, для SO_3^- $\Delta H_f = 415$ кДж/моль, а для воды $\Delta H_f = 160\text{--}190$ кДж/моль), молекулы добавок выталкивают воду из межслоя тоберморита: для ПО-1 — одна группа NO_2^- выталкивает четыре молекулы воды, а для С-3 — на одно мономерное звено вытесняется примерно 30 молекул воды. Поскольку, как было отмечено выше, вода в межслое обеспечивает упругие свойства гидратированного цемента, теперь становится понятен факт снижения модуля упругости и повышения ползучести бетона при введении добавок-олигомеров. С увеличением размера молекулы пластификатора затрудняется ее проникновение в межслой и соответственно снижается влияние на деформационные свойства бетона.

Для понимания упрочняющего действия добавок-пластификаторов на структуру цементного камня в бетоне, кроме изучения механизма пластификации, важным являются изучение механизма кристаллообразования и изменения фазового состава. В связи с этим становится актуальным вопрос о влиянии добавок на

дисперсно-кристаллитную структуру цементного камня, о размерах частиц.

Реальный кристалл, как известно из [17], состоит из скопления большого числа мелких кристаллов неправильной формы, которые называются зернами или кристаллитами. В свою очередь, зерно не является монокристаллом, построенным из строго параллельных атомных слоев. В действительности оно состоит как бы из мозаики отдельных блоков, кристаллографические плоскости в которых повернуты друг относительно друга на небольшой угол — порядка нескольких минут. Такое строение зерна носит название мозаичной структуры, а составляющие её блоки называются блоками мозаики.

Размер малых частиц можно определять с помощью электронной микроскопии, седиментации, фотонной корреляционной спектроскопии, газовой адсорбции, магнитных измерений и другими методами [17]. Одним из наиболее доступных и распространенных способов нахождения размеров кристаллитов и микронапряжений в поликристаллических пленках является анализ уширения рентгеновских дифракционных пиков. Размер кристаллитов D может быть определен с использованием простой формулы Шеррера [18]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения;

θ — угол дифракции;

β — полная ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика с учетом поправки на инструментальную составляющую β_0 .

Рентгенодифракционные исследования гидратированного C_3S выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 (НПП "Буревестник", г. Санкт-Петербург) в излучении CuK_α (длина волны — 0,154 нм) при условиях фокусировки по Брэггу-Брентано $0\text{--}2\theta$ (где 2θ — брэгговский угол)¹. Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ соответственно. Для обработки экспериментальных результатов использовали программный пакет поддержки эксперимента PDWin (ТОО "Эталон ПТЦ"). Идентификацию кристаллических фаз проводили по картотеке JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Трехкальциевый силикат затворяли водой при $V/C = 1,0$ и водой с добавкой суперпластификатора С-3 в количестве 1 % от массы трехкальциевого силиката. Образцы твердели 28 суток в нормально-влажностных условиях, затем их высушивали на воздухе при температуре $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$, размалывали в агатовой ступке, и пробу просеивали через сито с сеткой № 008.

Дифрактометрические характеристики проб гидросиликата кальция приведены в табл. 1.

Таблица 1. Дифрактометрические характеристики гидратированного C_3S

Количество добавки	Экспериментальные данные				
	Интенсивность максимума пика Альфа 1, I_{\max}	Положение максимума пика Альфа 1, $2\theta_{\max}$	Межплоскостное расстояние d , нм	Полуширина w	Размер кристаллитов, нм
Без добавки	22,9	26,17	0,340	0,449	20,16
	43,8	29,33	0,304	0,274	33,21
	18,8	31,99	0,279	0,140	—
	15,0	50,04	0,182	0,140	—
1 % С-3	18,8	26,07	0,341	0,580	15,63
	48,9	29,35	0,304	0,515	17,67
	38,1	32,00	0,279	0,140	—
	11,9	50,08	0,182	0,140	—

¹ Исследования выполнены в НИЛ физической химии силикатов Научно-исследовательского и проектно-производственного РУП "Институт НИИСМ".

Как известно [2, 3], в процессе гидратации C_3S образуются гидросиликаты группы C-S-H (I) типа 1,4 нм тоберморита и C-S-H (II) типа женнита. Для C-S-H (I) характерными являются пики с $d = 0,304$ (0,28; 0,182) нм, а для C-S-H (II) – $d = 0,340$ (0,283; 0,183) нм и др. Расчет размеров кристаллитов производили по формуле

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \beta \cdot \cos \theta}, \quad (2)$$

где β — полуширина пика на рентгенограмме, рад.

В образце с добавкой возрастает количество CSH (I) — линии с $d = 0,304$ и $0,280$ и уменьшается содержание CSH (II) — линия с $d = 0,340$. Одновременно с введением добавки C-3 происходит уменьшение блоков мозаики с 20–33 до 15–17 нм, что приводит к значительному повышению прочности твердеющей структуры. Чем меньше блоки мозаики, тем выше их химическая активность, и тем более когерентно они связаны с другими фазами структуры, следовательно, — тем выше прочность. Когда блоки мозаики сильно разориентированы, то при приложении внешней нагрузки происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упорочняет структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамачандран, В. Наука о бетоне: физико-химическое бетоноведение / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн; пер. с англ. Т. И. Розенберг, Ю. Б. Ратиновой; под ред. В. Б. Ратинова. — М.: Стройиздат, 1986. — 278 с.
2. Richardson, I. G. The calcium silicate hydrates / I. G. Richardson // *Cement and Concrete Research*. — 2008. — Vol. 38. — P. 137–158.
3. Ли, Ф. М. Химия цемента и бетона / Ф. М. Ли; пер. с англ. Б. С. Левман; под ред. С. М. Рояка. — М.: Госуд. изд-во литературы по строит., archit. и строит. материалам, 1961. — 646 с.
4. Diamond, S. The ITZ in concrete — a different view based on image analysis and SEM observations / S. Diamond, J. Huang // *Cement and Concrete Composites*. — 2001. — Vol. 23. — P. 179–188.
5. Tennis, P. D. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes / P. D. Tennis, H. M. Jennigs // *Cement and Concrete Research*. — 2000. — Vol. 30. — P. 855–863.
6. Haubler, F. Nanostructural Investigations on Carbonation of Hydrating Tricalcium Silicate by Small Angle Neutron Scattering / F. Haubler, S. Palzer, A. Eckart // *LACER*. — 2000. — № 5. — P. 181–196.
7. Powers, T. C. Studies of physical properties of hardened Portland cement paste / T. C. Powers, T. L. Brownyards // *Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, March, Bulletin 22, 1948*.
8. Feldman, R. F. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications / R. F. Feldman, P. J. Sereda // *Engineering Journal (Canada)*. — 1970. — Vol. 53, № 8/9. — P. 53–59.
9. Bonaccorsi, E. The crystal structure of tobermorite 14A (Plombierite), a C-S-H phase / E. Bonaccorsi, S. Merlino, A. Kampf // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88. — P. 505–512.
10. Pellenq, R.J.-M. A realistic molecular model of cement hydrates / R.J.-M. Pellenq [et all.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. ? 2009. — Vol. 106, Issue 38. — P. 16102–16107.
11. Jennigs, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in Cement: CM-II / H. M. Jennigs // *Cement and Concrete Research*. — 2008. — № 38. — P. 275–289.
12. Вовк, А. И. О качестве нафталинформальдегидных суперпластификаторов / А. И. Вовк // *Технологии бетонов*. — 2008. — № 2. — С. 18, 19.
13. Прочностные и деформативные свойства быстротвердеющего модифицированного бетона / И. Н. Ахвердов [и др.] // *Строительство и архитектура Белоруссии*. — 1982. — № 1. — С. 33, 34.
14. Юхневский, П. И. Квантово-химическое моделирование взаимодействия полиметиленафталинсульфонатов натрия (добавка C-3) с гидратированной поверхностью алита (C3S). / П. И. Юхневский, В. М. Зеленковский, В. С. Солдатов // *Технологии бетонов*. — 2010. — № 5–6. — С. 31–33.
15. MOPAC 2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 12.290W web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
16. Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements / J. J. P. Stewart // *J. Mol. Mod.*, 13. — P. 1173–1213.
17. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Рампель. — М.: Физматлит, 2000. — 224 с.
18. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов; 3-е изд. доп. и перераб. / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. — М.: МИСИС, 1994. — 328 с.

Статья поступила в редакцию 18.03.2013.