

УДК 666.972.16

О. В. Тараканов, Е. А. Белякова

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК ПРИ ЗИМНЕМ БЕТОНИРОВАНИИ

Показана необходимость повышения эффективности производства бетонных работ в условиях отрицательных температур путем применения комплексных добавок. Определены основные требования по реологическому действию, гидравлической активности и противоморозному эффекту данных добавок.

К л ю ч е в ы е с л о в а: суперпластификатор, минеральные наполнители, цементно-минеральные системы, противоморозные добавки, каменная мука, активные минеральные добавки.

The necessity of increase of effectiveness of manufacture of concrete works at subzero temperature using complex additivess is shown in the paper. Basic requirements for rheological action, hydraulic activity and anti-frosty effect of these additives are determined.

K e y w o r d s: superplasticizer, mineral fillers, cement-mineral systems, anti-frosty additives, stone flour, active mineral additives.

Монолитное домостроение становится сегодня одним из приоритетных направлений развития строительного комплекса в России. Однако вместе с ростом объемов монолитного строительства и внедрением новых передовых технологий значительно возрастают требования и к другим факторам: качеству, составу и технологиям приготовления бетонных смесей, транспортированию, укладке, уплотнению и уходу за бетоном, определяющим в конечном итоге эксплуатационные свойства и долговечность конструкций зданий и сооружений.

Повышение эффективности производства бетонных работ в условиях отрицательных температур является чрезвычайно важной задачей, поскольку для многих регионов России продолжительность зимнего периода составляет от 4 до 6 месяцев и это вносит определенные сложности в технологический процесс бетонирования, ухода за бетоном в условиях строительной площадки.

Известно, что снижение температуры наружного воздуха ниже -5°C приводит к замедлению процессов гидратации и твердения цементных систем, а при более низких температурах процессы твердения практически прекращаются.

Бетоны, подвергаемые раннему замораживанию, как правило, обладают в последующем более низкими физико-механическими показателями, чем достигшие до замораживания критической прочности и тем более чем бетоны аналогичного состава, твердевшие в нормальных условиях. В связи с этим одной из основных задач при зимнем бетонировании является обеспечение возможности достижения бетоном прочностных характеристик, при которых влияние отрицательных температур сводится к минимуму.

Одним из наиболее распространенных способов повышения эффективности зимнего бетонирования является применение противоморозных добавок, понижающих температуру замерзания жидкой фазы бетонной смеси, обеспечивая тем самым возможность твердения бетона на морозе. Другим

способом повышения эффективности зимнего бетонирования является применение водопонижающих добавок индивидуально или в комплексе с противоморозными компонентами, позволяющими снижать водосодержание смесей и создавать благоприятные условия для твердения бетона. Однако, как показывает практика зимнего бетонирования и анализ рекомендаций по применению модификаторов бетона, особенно комплексных, состоящих из пластифицирующих, противоморозных и других компонентов, рекомендуемые дозировки в большинстве случаев, составляющие 2...5 % от массы цемента, не обеспечивают интенсивное твердение бетона на морозе без дополнительных мер по уходу за бетоном. Кроме того, при повышенных дозировках пластифицирующих добавок в составе комплексных противоморозных смесей может негативно отразиться на кинетике твердения бетона вследствие замедления гидратационных процессов, а не высокое содержание противоморозного компонента в этом случае может оказаться недостаточным для понижения температуры замерзания жидкой фазы бетона.

Учитывая возможные перепады (иногда весьма значительные) отрицательных температур на строительной площадке, влияние ветров и технологических нарушений в процессе ухода за бетоном, зимнее бетонирование подвержено значительным рискам снижения качества и долговечности монолитных конструкций.

Одним из возможных способов повышения эффективности зимнего бетонирования и снижения негативного влияния климатических и технологических факторов является комплексное применение противоморозных, пластифицирующих и минеральных добавок, позволяющее при рациональном проектировании гранулометрического состава бетона эффективно использовать механизмы действия добавок.

Широкие возможности получения высокотехнологичных бетонных смесей и качественных бетонов открывают применение в пластифицированных бетонах тонкодисперсных минеральных добавок различного состава. Известно, что все минеральные добавки условно разделяются на два основных класса по гидравлической активности: активные и неактивные. Вполне естественно, что с целью повышения гидратационной активности наполненной цементной системы наиболее целесообразным является применение активных добавок, связывающих свободную гидролизную известь в гидросиликатные структуры.

В настоящее время широкое распространение в качестве таких добавок получили микрокремнеземы и некоторые другие модификаторы. Однако, как показывают исследования, не только химическая активность минеральных добавок может оказать существенное влияние на свойства бетонных смесей и бетонов, но и характер реологического поведения наполненных цементных систем в присутствии гипер- и суперпластификаторов. Например, в использовании минеральных добавок, полученных на основе прочных и плотных горных пород в количестве от 30 до 80 % от массы цемента (в зависимости от расхода вяжущего), создается возможность большего снижения водопотребности растворов и бетонных смесей по сравнению с чисто цементными системами. Выполненные эксперименты показали, что в присутствии некоторых суперпластификаторов цементно-минеральные смеси, приготовленные на гранитной

каменной муке ($S_{уд} = 7000...7500 \text{ см}^2/\text{г}$) при $V/T = 0,4...0,43$ разжижаются лучше, чем аналогичные цементные смеси. При этом оптимальными дозировками пластифицирующих добавок являются $0,5...0,7 \%$ от массы цемента.

Касаясь реологической эффективности применения пластифицирующих добавок в цементно-минеральных системах следует отметить, что характер разжижающего действия весьма различен. Выполненные эксперименты показали, что цементные системы в большей степени разжижаются в присутствии гиперпластификаторов Melflux, в то же время как водно-минеральные суспензии на основе гранитной каменной муки более пластифицируются в присутствии С-3. Одной из причин подобного поведения систем является различие зарядового состояния минеральных частиц. Поверхность полиминеральных частиц цемента заряжена мозаично, но в большей степени на ней локализованы положительно заряженные центры. Поверхность частиц молотого гранита на $40...50 \%$, состоящая из микрочастиц кварца, заряжена соответственно отрицательно. Макромолекулы гиперпластификатора Melflux, имеющие значительно большую молекулярную массу и разветвленную структурную цепь, адсорбируются на положительно заряженных частицах вяжущего, обеспечивая тем самым высокую пластификацию за счет электростатического и стерического эффектов.

Для суспензий на гранитной муке абсорбционная способность макромолекул гиперпластификатора и пластифицирующее влияние снижается, вследствие одноименных зарядов поверхности и функциональных групп COO^- . Очевидно, что различное конформационное строение молекул и меньшая молекулярная масса С-3, способствуют проявлению меньшего пластифицирующего влияния добавки (вследствие стерического и электростатического эффектов) на цементные суспензии и большего пластифицирующего действия на водно-минеральные системы на основе гранитной каменной муки (рис. 1).

Исследованиями [1] установлено, что пластифицирующая способность органических добавок в значительной степени зависит от строения и количества функциональных групп. Поэтому вполне логично проявление большего разжижающего влияния добавок на поликарбоксилатной основе, имеющих сильно разветвленную цепь. Молекулы таких гиперпластификаторов, адсорбируясь функциональными группами COO^- на положительно заряженных центрах, способствуют, вследствие больших электростатических эффектов, и большему разжижению цементных систем (рис. 2).

Следует отметить, характер адсорбции незначительно влияет на пластифицирующее действие С-3 и добавок на поликарбоксилатной основе, поскольку оба пластификатора имеют в структуре ионизированные функциональные группы (SO_3^- и CO_2^-), обладающие отрицательным зарядом.

Очевидно, характер пластифицирующего действия в большей степени зависит от различного зарядового состояния поверхности цементных частиц и частиц каменной муки (гранита), а также от конформационного строения молекул. Разветвленные боковые цепи добавок на поликарбоксилатной основе могут способствовать изменению структуры адсорбционной воды, которая при высвобождении способствует повышению пластичности смесей.

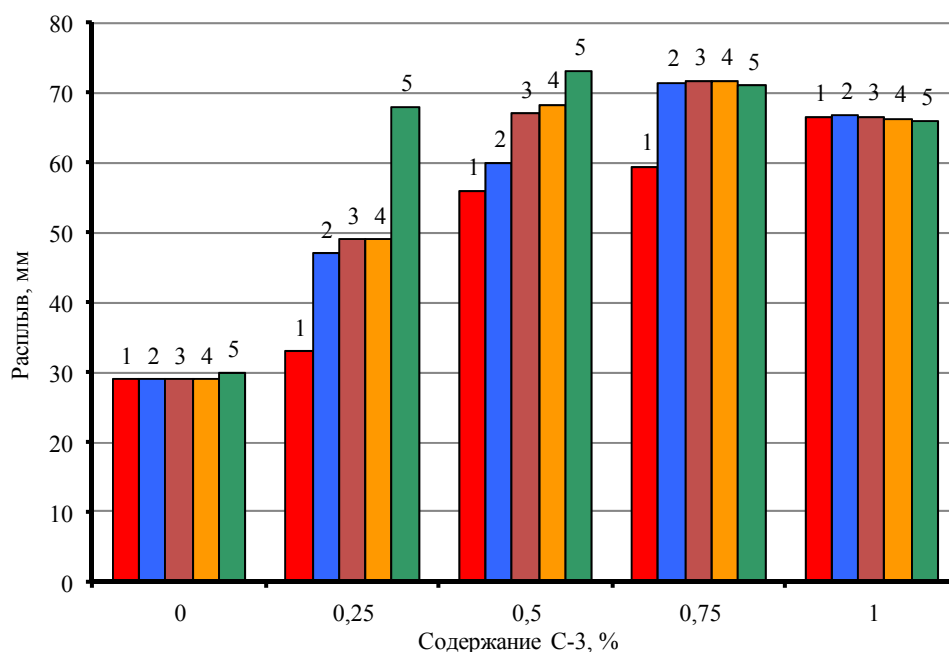


Рис. 1. Влияние суперпластификатора С-3 на пластичность цементно-минеральных паст: 1 — Вольский ПЦ 500...100 %, В/Ц = 0,4; 2 — Вольский ПЦ 500...90 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 10 %, В/Т = 0,4; 3 — Вольский ПЦ 500...80 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 20 %, В/Т = 0,4; 4 — Вольский ПЦ 500...60 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 40 %, В/Т = 0,4; 5 — каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 100%, В/Т = 0,4

Известно [1], что молекулы супер- и гиперпластификаторов при адсорбции на минеральных частицах и продуктах гидратации закрепляются функциональными группами и располагаются на поверхности частиц «плашмя», поэтому характер зарядового состояния поверхности (соотношение отрицательно и положительно заряженных активных центров) влияет на характер адсорбции, вследствие чего часть функциональных групп может оставаться свободными и улучшать смачиваемость частиц.

Значительно бóльшая молекулярная масса гиперпластификаторов на поликарбоксилатной основе и соответственно большей протяженностью основной цепи, а также разветвленные боковые цепи способствуют появлению универсальных свойств подобных гиперпластификаторов, позволяющих практически равнозначно эффективно использовать их в растворах и бетонах на цементах различного химико-минералогического состава. Касааясь характера влияния поликарбоксилатных гиперпластификаторов на разжижаемость цементных систем с минеральными наполнителями, отметим, что в этом случае подобные добавки оказываются также более универсальными по сравнению с С-3 и начинают эффективно действовать уже при небольших дозировках, что подтверждается нашими исследованиями (рис. 2). Суперпластификаторы на основе С-3 в большей степени подвержены риску оказаться менее эффективными при изменении химико-минералогического состава цемента, минеральных наполнителей, характера зарядового состояния поверхности минеральных частиц и т. д.

С этой точки зрения пластификаторы на основе С-3 в большинстве случаев обладают меньшим пластифицирующим влиянием на цементные системы.

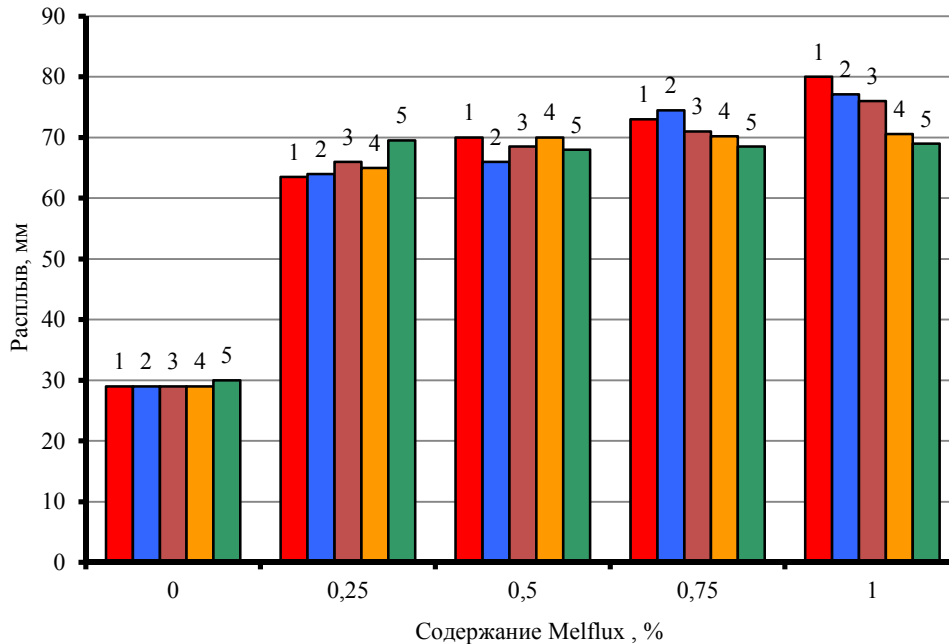


Рис. 2. Влияние гиперпластификатора Melflux на пластичность цементно-минеральных паст: 1 — Вольский ПЦ 500...100 %, В/Ц = 0,4; 2 — Вольский ПЦ 500...90 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 10 %, В/Т = 0,4; 3 — Вольский ПЦ 500...80 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 20 %, В/Т = 0,4; 4 — Вольский ПЦ 500 — 60 %, каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 40 %, В/Т = 0,4; 5 — каменная мука (гранит) $S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 100 %, В/Т = 0,4

В работе выполнены исследования, касающиеся характера пластифицирования, не только чистых цементных систем, но и смесей цемента и каменной муки, полученной при дроблении и помоле гранита. В исследуемых составах количество каменной муки составляло 10, 20 и 40 % массы цемента. Установлено, что в большинстве случаев цементно-минеральные системы разжижаются значительно лучше, чем чисто цементные в присутствии обоих видов пластификаторов. Однако для С-3 характерно резкое увеличение пластичности смесей на чистой каменной муке при дозировке до 0,25...0,35 % и также существенное повышение пластичности для смесей, содержащих 10, 20 и 40 % каменной муки при оптимальных дозировках 0,75 % от массы цемента (рис. 1). Характер влияния гиперпластификатора Melflux практически равнозначен как для чисто цементных систем, так и для смеси цемента и каменной муки, причем с увеличением дозировки добавки даже до 1% пластифицирующее действие возрастает (рис. 2).

Исследования, выполненные на других наполнителях (песчаник, опока, диатомит) показали меньшее влияние на эффективность пластифицирующего действия суперпластификаторов С-3 и Melflux (рис. 3 и 4).

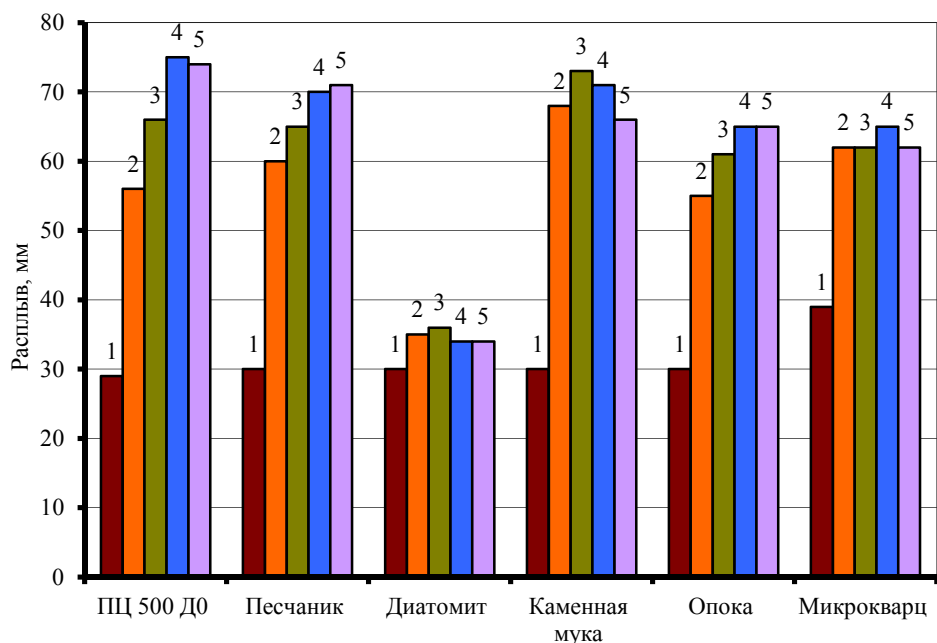


Рис. 3. Влияние суперпластификатора С-3 на пластичность различных минеральных паст: 1 — дозировка С-3 — 0 %; 2 — дозировка С-3 — 0,5 %; 3 — дозировка С-3 — 1,0 %; 4 — дозировка С-3 — 1,5 %; 5 — дозировка С-3 — 2,0 %

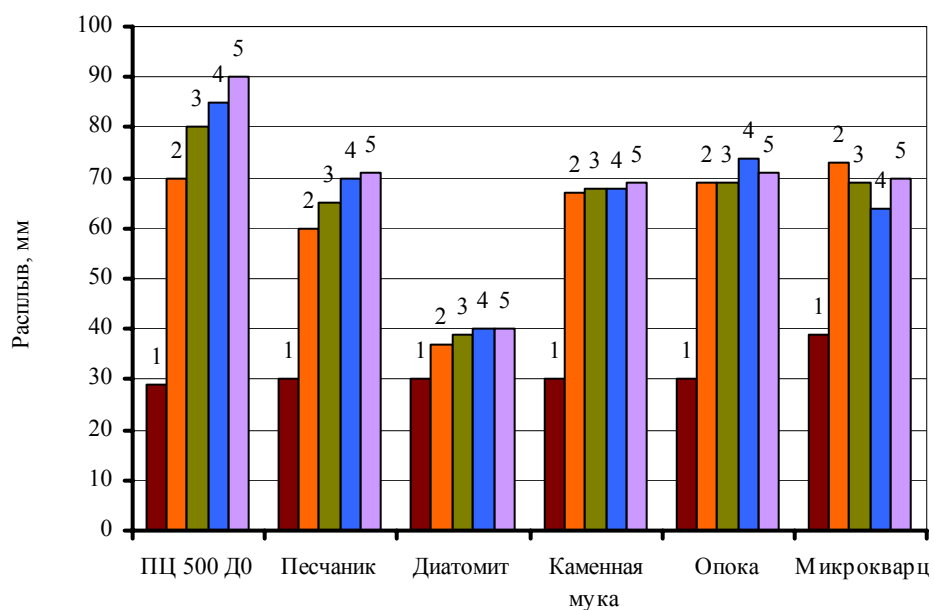


Рис. 4. Влияние гиперпластификатора Melflux на пластичность различных минеральных паст: 1 — дозировка Melflux — 0 %; 2 — дозировка Melflux — 0,5 %; 3 — дозировка Melflux — 1,0 %; 4 — дозировка Melflux — 1,5 %; 5 — дозировка Melflux — 2,0 %

Таким образом, установлено, что в качестве реологически активных наполнителей цементных систем наиболее целесообразным является применение плотных и прочных горных пород с низким водопоглощением.

Различные влияния пластифицирующих добавок на пластичность цементных систем связаны не только с процессами адсорбции, но и с процессами кристаллизации, которые начинаются (особенно для гидроалюминатных структур) практически с момента водозатворения. Известно, что стадия кристаллизации протекает в кинетической области, поэтому на нее оказывают влияние даже незначительные дозировки модифицирующих добавок. Адсорбируясь на активных центрах субмикрочастиц, добавки могут блокировать эти центры, что приводит к замедлению процессов кристаллообразования, например, для силикатных фаз, но в то же время их влияние совершенно отлично для гидроалюминатных фаз, кристаллизация которых может не только затормозиться, но и протекать в отличие от цементных систем без добавок в сопровождении процессов стабилизации АFm-фаз. Значительная стабилизация гидратов C_4AH_8 и C_4AH_{13-19} была отмечена в наших рентгенофазовых исследованиях продуктов гидратации C_4AF с органическими добавками, содержащими функциональные группы COO^- [2].

Для получения высокотехнологичных бетонных смесей и высококачественных бетонов для зимнего периода необходимо выполнить три основных условия.

Первое — обеспечить высокую эффективность суперпластификаторов за счет использования минеральных тонкомолотых добавок, полученных на основе плотных горных пород, в большей степени чем цемент, подверженных пластификации. В свою очередь, снижение В/Т позволит получать более плотные и прочные структуры в отличие от составов без минеральных добавок.

Второе — определить вид используемой добавки, которая позволила бы сочетать в себе, наряду с высокой реологической активностью, еще и гидравлическую активность. Наиболее перспективными в этом плане являются тонкомолотые минеральные добавки, в состав которых входят кремнийсодержащие породы, которые при оптимальной дисперсности способны связывать в гидратирующейся цементной системе свободную известь в гидросиликатные структуры. Как показывают экспериментальные данные, минеральные добавки необходимо использовать при определенном диапазоне показателя удельной поверхности, который должен составлять $3500...4000 \text{ см}^2/\text{г}$, так как при больших значениях эффективность применения суперпластификаторов в цементно-минеральных системах снижается. К подобным широко распространенным минеральным добавкам могут быть отнесены молотые каменная гранитная мука, плотные опоки, кварцевый песок и другие.

Третьим условием является выбор оптимального и эффективного противоморозного компонента, который должен вводиться отдельно от пластифицирующей добавки в зависимости от ожидаемой температуры наружного воздуха при бетонировании. Следует отметить, что последнее условие может быть эффективно реализовано лишь при рациональном применении минеральных и пластифицирующих добавок. Минеральные добавки позволяют не только создавать стесненные условия в цементной системе и при правильно подобранном гранулометрическом составе заполнять пустоты между более крупными частицами, но и на следующем этапе за счет гидравлической активности и формирования на поверхности цементных и минеральных частиц зон активного взаимодействия

и формирования контактно-кристаллизационной структуры твердения, повышать прочность материала. Пластифицирующие добавки выполняют в целом двоякую функцию: позволяют повышать реологическую активность наполненных цементных систем и эффективность противоморозных компонентов за счет снижения молярной концентрации растворенного вещества, обеспечивающего создание незамерзающей жидкой фазы.

Таким образом, при правильно подобранных компонентах комплексных добавок и их дозировках создается возможность проектирования составов бетона, способного при минимальных энергетических затратах за счет оптимизации структуры, повышения эффективности противоморозных компонентов и в целом комплексной смеси, получать высокотехнологичные бетонные смеси и бетоны оптимальной структуры, способные при неблагоприятных климатических и производственных условиях обеспечивать высокие темпы твердения бетона и достигать высоких эксплуатационных качеств монолитных конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рапинов В. Б., Розенберг Т. И.* Добавки в бетон. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Стройиздат, 1989.
2. *Тараканов О. В.* Бетоны с модифицирующими добавками на основе вторичного сырья. — Пенза : ПГУАС, 2005.
1. *Ratinov V. B., Rozenberg T. I.* Dobavki v beton. — 2-e izd., pererab. i dop. — M. : Stroyizdat, 1989.
2. *Tarakanov O. V.* Betony s modifitsiruyushchimi dobavkami na osnove vtorichnogo syrya. — Penza : PGUAS, 2005.

© Тараканов О. В., Белякова Е. А., 2012

Поступила в редакцию
в феврале 2012 г.

Ссылка для цитирования:

Тараканов О. В., Белякова Е. А. Повышение эффективности комплексных противоморозных добавок при зимнем бетонировании // Вестник Волгогр. гос. архит.-строит. ун-та. Сер.: Стр-во и архит. 2012. Вып. 27(46). С. 39—46.