

УДК 666.972.16

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства
Россия, 440028, г. Пенза,
ул. Германа Титова, д.28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Тараканов Олег Вячеславович,
доктор технических наук, профессор,
советник РААСН, декан факультета
«Управление территориями», Почетный
строитель России, Почетный работник
высшего профессионального образования
E-mail: zigk@pguas.ru

Белякова Елена Александровна,
старший преподаватель кафедры «Кадастр
недвижимости и право»
E-mail: var_lena@mail.ru

Горшков Валентин Иванович,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Теплогазоснабжение
и вентиляция»

*Penza State University of Architecture
and Construction*

Russia, 440028, Penza, 28, German Titov St.,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Tarakanov Oleg Vyacheslavovich,
Doctor of Sciences, Professor, Adviser of the
Russian Academy of Architectural and Construction
Sciences, Decan of faculty «Management of
territories», Honorary builder of Russia, Honored
Worker of High Professional Education
E-mail: zigk@pguas.ru

Belyakova Elena Aleksandrovna,
Senior lecture of the department «Real estate
cadastre and right»
E-mail: var_lena@mail.ru

Gorshkov Valentin Ivanovich,
Candidate of Science, Associate Professor
of the department «Heat, gas supply and
ventilation»

ПРОТИВОМОРОЗНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ, МИНЕРАЛЬНЫХ И УСКОРЯЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ

О.В. Тараканов, Е.А. Белякова, В.И. Горшков

Проанализирован характер влияния основных компонентов комплексных противоморозных добавок на технологические свойства цементно-минеральных смесей, состав продуктов гидратации и формирование микроструктуры цементного камня. Разработаны основные принципы проектирования комплексных противоморозных добавок.

Ключевые слова: противоморозные добавки, суперпластификаторы, ускорители твердения, минеральные модификаторы, структура цементного камня, прочность.

ANTIFREEZE ADDITIVES BASED ON SUPERPLASTICIZERS, MINERAL AND ACCELERATING MODIFIERS

O.V. Tarakanov, E.A. Belyakova, V.I. Gorshkov

The authors give an analysis of the main components of complex antifreeze additives influence on the technological properties of cement-mineral mixtures, the composition of hydration products and the formation of the microstructure of cement paste. Basic principles of designing complex antifreeze additives were developed.

Keywords: antifreeze additives, superplasticizers, accelerators of hardening, mineral modifiers, cement stone structure, strength.

С ростом объемов монолитного строительства и внедрением передовых технологий значительно возрастают требования к качеству и долговечности строительных конструкций, зданий и сооружений, технологиям приготовления, укладки и ухода за бетоном, определяющим в итоге основные физико-механические свойства железобетонных конструкций.

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 и минеральных добавок.

В технологии бетонов при зимнем бетонировании в качестве минеральных добавок широкое распространение получили микрокремнеземы и некоторые другие модификаторы, а в качестве ускорителей твердения и противоморозных добавок наибольшей популярностью пользуются безхлоридные ускорители, не вызывающие коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях. Несмотря на то, что в технологии зимнего бетонирования используется большое количество индивидуальных и комплексных модификаторов, влияние многих из них на технологические свойства и формирование структуры цементного камня еще недостаточно исследовано; в частности, это касается органоминеральных комплексов и некоторых ускорителей твердения.

При проектировании комплексных противоморозных добавок важной является оценка их влияния не только на реологические параметры цементных систем, но также на формирование структуры цементного камня и состав продуктов гидратации, определяющих основные физико-механические свойства бетона.

Исходя из вышесказанного, задачей исследований являлось изучение влияния отдельных компонентов комплексных добавок на формирование микроструктуры цементного камня, а также оценка пластифицирующего действия добавок в цементных и цементно-минеральных смесях.

На первом этапе была выполнена серия экспериментов по оценке реологической эффективности суперпластификаторов С-3 и Melflux 1641 F в цементных и минеральных системах.

Исследования проводились с использованием портландцемента ЦЕМ I 42,5Б и гранитной каменной муки с $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$. Содержание суперпластификаторов составляло от 0,25 до 1 % от массы цемента или минеральных компонентов. Исходные пасты готовили с постоянным водотвердым отношением, равным 0,4. Пластичность оценивалась по расплыву суспензий, определяемому с помощью микровискозиметра Суттарда. Результаты представлены в табл. 1.

Наибольший пластифицирующий эффект как для цемента, так и для гранитной каменной муки отмечается при использовании добавки Melflux 1641, и высокая эффективность гиперпластификатора наблюдается уже при дозировке 0,25 % и выше.

При использовании добавки С-3 в каменной муке высокая эффективность достигается уже при малых дозировках (до 0,5 %) и сохраняется при повышенных. Для цементных суспензий пластифицирующий эффект при малых количествах добавки незначителен и возрастает с увеличением дозировки С-3.

Высокая эффективность суперпластификаторов для минеральных суспензий на основе гранитной каменной муки позволяет использовать цементно-минеральные смеси (при количестве минерального компонента до 100 % и более от массы цемента) в бетонах с содержанием цемента $200\text{--}300 \text{ кг}/\text{м}^3$ как реологически активную матрицу и с целью повышения водоредуцирующего эффекта за счёт минеральной добавки.

Т а б л и ц а 1

Влияние суперпластификаторов
на пластичность цементных и минеральных суспензий при В/Т=0,4

Дозировка СП и ГП, %	Расплывы суспензий из минивискозиметра, мм			
	Портландцемент Мордовский ПЦ500 Д0		Гранитная каменная мука, $S_{уд}=4500 \text{ см}^2/\text{г}$	
	С-3	Melflux 1641F	С-3	Melflux 1641F
0	29	29	30	30
0,25	33	63	68	69
0,5	56	70	73	68
0,75	59	73	71	68
1,0	67	80	66	69

Каменная мука, не являясь в отличие от цемента гидратационной системой, будет в большей степени разжижаться в водной суспензии в присутствии СП и ГП, и при добавлении ее в цементную матрицу соответственно будет способствовать большей пластификации, снижению В/Т и улучшению основных физико-механических свойств цементных материалов.

Основной целью применения каменной муки в составе цементно-минеральных суспензий является повышение реологической активности системы и эффективности действия пластификаторов и суперпластификаторов. Задача заключается в поиске оптимальных соотношений между цементом, каменной мукой, количеством и видом СП (ГП), способных обеспечивать получение высоких водоредуцирующих эффектов.

Кроме гранитной каменной муки, были выполнены исследования с использованием других тонкомолотых минеральных наполнителей: песчаника, диатомита, опоки, микрокварца ($S_{уд}=460-480 \text{ м}^2/\text{кг}$).

По эффективности разжижающего влияния суперпластификаторов Melflux 1641 и С-3 минеральные добавки можно расположить в последовательности «гранитная каменная мука > песчаник > опока, микрокварц > диатомит». Таким образом, наибольшему пластифицирующему влиянию подвержена гранитная каменная мука, а наименьшему (в значительно меньшей степени, чем цемент) – молотый диатомит.

Важным фактором при назначении вида и дозировок противоморозных компонентов комплексных добавок является оценка их влияния на формирование кристаллизационных структур цементного камня, во многом определяющих кинетику начального структурообразования и роста прочности, что чрезвычайно важно в технологии зимнего бетонирования. Известно [1, 2], что противоморозные компоненты комплексных добавок, такие, как хлористые соли, нитраты и нитриты натрия и кальция, ацетаты и формиаты натрия и кальция, при твердении на морозе не приводят к принципиальному изменению состава гидратных фаз по сравнению с таковыми при нормальном твердении и способствуют повышению плотности и снижению пористости цементных материалов вследствие активации образования и повышения дисперсности гидратных фаз, способствующих повышению прочности и морозостойкости цементных бетонов.

На основании рентгенофазовых исследований выполнен анализ влияния некоторых наиболее распространенных противоморозных добавок на состав продуктов гидратации и прочность мономинеральных вяжущих веществ, входящих в состав традиционных портландцементов, а также на цементных вяжущих. Исследования проводились на образцах C_3S и C_4AF , твердевших в нормальных условиях в присутствии добавок нитрита натрия, нитрата кальция, а также ацетатов натрия и кальция и некоторых хлористых солей. Рентгенофазовые исследования проводили параллельно с анализом кинетики твердения вяжущих веществ.

Характер влияния добавок-электролитов на процессы твердения цементных систем полифункционален и зависит от дозировки добавки, вида катиона и аниона, температуры твердения и т.д. При малом количестве добавок (1–2 % от массы вяжущих) для большинства цементов отмечается ускорение твердения и повышение прочности образцов. Однако при увеличении их содержания до 4–6 % резкого ускорения, как правило, не происходит, а в отдельных случаях наблюдается снижение прочности в ранние сроки, особенно при твердении в нормальных условиях.

При твердении в условиях отрицательных температур негативное влияние повышенных дозировок большинства добавок вследствие увеличения молярности раствора и понижения температуры замерзания жидкой фазы проявляется значительно меньше.

Рентгенофазовый анализ и исследование кинетики и твердения C_3S свидетельствует о том, что механизм повышения прочности C_3S в присутствии ускорителей твердения связан с активацией процессов образования гидросиликатов кальция (ГСК) различной кристаллохимической структуры и свойств и изменения соотношения между ГСК, $Ca(OH)_2$, (CH) и гидроалюминатами кальция в твердеющей системе. Увеличение степени закристаллизованности гидратов в присутствии добавок,

гранулометрическая неоднородность и разность плотностей гидратных фаз в целом приводят к повышению прочности C_3S .

При сравнении рентгенограмм C_3S с добавками $NaNO_2$ и $Ca(NO_3)_2$ отмечается значительное увеличение интенсивности линий СН и тоберморитового геля. Для состава с нитритом натрия, так же, как и с хлоридом натрия, наиболее характерным является увеличение интенсивности линий тоберморитового геля как по абсолютной величине, так и относительно наиболее стабильной фазы (СН). Соли натрия в большей степени способствуют формированию и кристаллизации тоберморитового геля в отличие от солей кальция, для которых характерно увеличение не только количества ГСК, но и извести, что свидетельствует об увеличении степени гидратации C_3S в присутствии кальциевых солей. По эффективности действия как ускорителей твердения добавки $NaNO_2$ и $Ca(NO_3)_2$ близки, а добавки ацетатов натрия и кальция в большей степени повышают прочность C_3S в ранние сроки, что позволяет сделать вывод о целесообразности их применения в составе комплексных противоморозных смесей.

Для определения влияния добавок-ускорителей твердения на состав продуктов гидратации алюминатных фаз цемента проводились рентгенофазовые исследования образцов C_4AF со сроком твердения 60 сут. Проведение исследований процессов гидратации и твердения C_4AF с добавками-ускорителями обусловлено тем, что, во-первых, содержание этой фазы в цементном клинкере значительно превосходит содержание C_3A , а во-вторых, присутствие в ней окислов железа отражается на общем характере протекания процессов кристаллизации и перекристаллизации гидроалюминатов кальция и, в конечном счете, на прочности цементного камня.

Прочность твердеющих алюминатных структур достаточно чутко реагирует на применение различных добавок, и характер её изменения является результатом, отражающим протекание конструктивных (кристаллизационных) и деструктивных (перекристаллизационных) процессов. Несмотря на значительное повышение количества образующихся метастабильных гидроалюминатов кальция в присутствии добавок, последующая перекристаллизация может значительно снизить начальную прочность, поскольку при изменении плотности, а также формы кристаллов, например, с гексагональной на кубическую снижается прочность первоначально сформированного пространственного каркаса.

Рентгенофазовые исследования показали, что основным фактором, определяющим повышение прочности алюминатных структур в присутствии электролитов, в ранние сроки является увеличение количества гидратов АFm-фаз и CAH_{10} в системе и их стабилизация в последующий период твердения. Образование пространственного коагуляционного каркаса из тонкодисперсных кристаллов АFm-фазы является одной из причин загустевания цементных смесей и повышения ранней прочности образцов C_4AF .

В технологии бетона добавки, содержащие ацетаты и формиаты щелочных и щелочноземельных металлов, получили широкие распространения не только как ускоряющие, но и как противоморозные [1]. Интерес к подобным модификаторам обусловлен, в первую очередь, тем, что они не вызывают коррозии стальной арматуры железобетонных конструкций. Исследования, выполненные в данной работе, показали высокую эффективность ацетатов кальция и натрия как ускорителей твердения не только силикатных, но и алюминатных фаз и цементных композиций. Анализ фазового состава C_4AF , гидратированного с добавкой ацетата натрия, показал, что по характеру влияния на состав продуктов гидратации ацетат натрия близок к хлористым солям, однако является несомненно более предпочтительным с точки зрения степени коррозии арматуры. Несколько большее количество извести, образующееся при гидратации как C_3S , так и C_4AF , позволяет рекомендовать использование добавок на основе ацетата натрия совместно с микрокремнеземом, позволяющим эффективно связывать известь в гидросиликаты кальция.

Продукты гидратации C_4AF с добавкой $NaNO_2$ на рентгенограммах представлены отражениями, характерными для C_3AH_6 , интенсивность которых выше, чем в контрольном составе, но ниже, чем в составах с добавками хлористых солей. Интенсивность линий CAH_{10} также выше, чем в контрольном составе, а интенсивности

отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ примерно равны. Очевидно, что одним из возможных механизмов повышения прочности C_4AF в поздние сроки (60 сут) является образование фазы CAH_{10} , кристаллы которой имеют форму гексагональных призм, упрочняющих гидроалюминатную структуру.

В ранние сроки (3–7 сут) прочность образцов с добавкой NaNO_2 ниже контрольного, а в более поздние сроки (28–60 сут) – выше. Это свидетельствует в том, что в присутствии нитрита натрия процесс перекристаллизации гидратов AFm -фаз в C_3AH_6 , связанный с разуплотнением структуры, протекает в ранние сроки более умеренно, без сопровождения резкими перепадами прочности. В составе же без добавки этот процесс протекает скачкообразно и начинает активизироваться лишь в период 14–28 сут. Прочностные показатели образцов с добавкой NaNO_2 в период твердения до 28 сут близки к составам с добавкой хлоридов (KCl , NaCl , MgCl_2). В целом добавка NaNO_2 по эффективности и характеру влияния на фазовый состав продуктов гидратации близка к добавкам хлористых солей (особенно KCl) и ацетату натрия.

Прочность образцов C_4AF с добавкой ацетата натрия в начальные сроки близка к прочности контрольных образцов и в период твердения до 28 сут не наблюдается её резкого снижения, в отличие от контрольного состава, для которого характерным является снижение прочности к 28-м суткам. По поводу применения нитрита и ацетата натрия в качестве противоморозных добавок следует отметить, что они в период твердения до 60 сут не повышают (или повышают незначительно) прочность C_4AF . Положительным фактором является то, что в их присутствии не наблюдается резких изменений прочности, которые характерны для образцов C_4AF , гидратированных без добавок.

Влияние добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ существенно отличается от рассмотренных выше не только по фазовому составу гидратов, но и по кинетике твердения. Во-первых, следует отметить, что прочность образцов C_4AF в возрасте 7 сут более чем в 2 раза превышает прочность контрольных образцов, а также составов с хлоридами. Одной из основных причин, объясняющих подобное поведение системы, является активация образования гидратов AFm -фаз, снижение скорости перекристаллизации гидроалюминатов кальция, а также количества и степени закристаллизованности C_3AH_6 . Это подтверждается весьма существенным снижением интенсивности линий, отнесенных к этой фазе. Возможно, что ионы Ca^{2+} и NO_3^{2-} оказывают влияние не только на процессы стабилизации гидратов AFm -фаз, но и на скорость растворения и гидролиза исходного вяжущего. В то же время снижение прочностных показателей C_4AF с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в период до 28 сут свидетельствует о протекании процессов перекристаллизации и возникновении внутренних напряжений в системе. В целом прочность образцов в возрасте 28 сут и более остается достаточно высокой. Из этого следует весьма важный практический вывод о том, что добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для цементов с повышенным содержанием алюминатных фаз будет более эффективна, чем другие ускорители твердения, особенно при использовании её в качестве компонента в комплексных противоморозных добавках. Повышение прочности C_4AF с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, очевидно, может быть объяснено не столько образованием и стабилизацией фазы CAH_{10} (интенсивность линий CAH_{10} меньше, чем в составах с хлоридами, хотя и выше, чем в контрольном), сколько стабилизацией гидратов AFm -фаз снижением количества и степени закристаллизованности фазы C_3AH_6 . Кроме того, определенный вклад в формирование кристаллизационного каркаса может вносить гидронитроалюминат кальция, образующийся в присутствии добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Анализ прочностных показателей и кинетики водопоглощения C_4AF свидетельствует, что в присутствии нитрата кальция формируется плотная и прочная структура гидроалюминатов кальция, в которой в меньшей степени, чем с добавками хлористых солей, нитрита и ацетата натрия, протекают процессы перекристаллизации метастабильных гидроалюминатов кальция в C_3AH_6 , вследствие чего формируется более плотная и менее дефектная структура. Увеличение интенсивности линий CH в области средних углов и снижение интенсивности линий C_3AH_6 в присутствии нитрата кальция, в отличие от добавок, указанных выше, свидетельствует о том, что значительная

часть ионов Ca^{2+} переходит в структуру СН, поэтому в цементном камне с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ устойчивость одной из наиболее стабильных гидратных фаз – этtringита – будет повышаться.

По характеру влияния на кинетику изменения прочности C_4AF добавка ацетата кальция близка к нитрату кальция. Однако несмотря на то, что прочность образцов с добавкой ацетата кальция ниже, чем прочность образцов с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в присутствии ацетата кальция не наблюдается резких перепадов прочности в период до 60 сут.

На основании выполненных исследований установлено, что по характеру влияния на прочность и формирование микроструктуры алюминатных фаз цемента добавки нитрата и ацетата кальция являются более предпочтительными, чем добавки нитрита и ацетата натрия.

Таким образом, для получения высокотехнологичных бетонных смесей и высококачественных бетонов для зимнего бетонирования необходимо выполнение трех основных условий:

1) обеспечение высокой эффективности суперпластификаторов за счёт использования минеральных тонкомолотых добавок, полученных на основе плотных горных пород. В свою очередь, снижение В/Т позволит получать более плотные и прочные структуры в отличие от составов без минеральных добавок;

2) определение вида используемой минеральной добавки, которая позволила бы сочетать в себе наряду с высокой реологической активностью ещё 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. Минеральные добавки позволяют не только создавать стеснённые условия в цементной системе и при правильно подобранном гранулометрическом составе заполнять пустоты между более крупными частицами, но и на следующем этапе за счёт гидравлической активности и формирования на поверхности цементных и минеральных частиц зон активного взаимодействия и формирования контактно-кристаллизационной структуры твердения повышать прочность материала. Количество минеральных компонентов может составлять от 50 до 100 % от массы цемента в зависимости от его расхода на 1 м^3 бетона;

3) выбор оптимального и эффективного противоморозного компонента, который должен вводиться отдельно от пластифицирующей добавки в зависимости от ожидаемой температуры наружного воздуха при бетонировании.

При выполнении этих условий возможно получение высокотехнологичных бетонных смесей и бетонов оптимальной структуры, способных при неблагоприятных климатических и производственных условиях обеспечивать быстрые темпы твердения и высокие эксплуатационные качества монолитных конструкций.

Список литературы

1. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
2. Тараканов, О.В. Цементные материалы с ускоряющимися и противоморозными добавками на основе вторичного сырья / О.В. Тараканов. – Пенза: ПГУАС, 2003. – 422 с.

References

1. Ratinov, V.B. Concrete admixtures / V.B. Ratinov, T.I. Rozenberg. – M.: Stroyizdat, 1989. – 188 p.
2. Tarakanov, O.V. Cementitious materials with accelerating and antifreeze admixtures based on recycled materials / O.V. Tarakanov. – Penza: PGUAS, 2003. – 422 p.