

УДК 666.972.16

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ****канд. техн. наук, доц. Ю.И. КИРЕЕВА; Т.И. ЕРМОЛАЕВА; К.А. КАСТЮРИНА
(Полоцкий государственный университет)**

Демонстрируются результаты исследования влияния химических добавок на свойства поверхности цементных зерен, пластичность водоцементных систем, структуру, прочность и коррозионную стойкость искусственного камня. Исследуется влияние добавок, которые широко применяют при монолитном и дорожном строительстве в летних (С-3) и зимних (поташ) условиях. Получены данные о различном действии добавок на пластичность смесей, структуру и свойства искусственного камня. Установлено, что добавка С-3 способствует разделению цементных зерен, увеличению пластичности водоцементных смесей и формированию плотной, прочной структуры; добавка поташа вызывает объединение цементных зерен, образование больших флоккул и, как следствие, пористую структуру, высокую проницаемость искусственного камня, которая снижает его коррозионную стойкость; применение поташа вместе с пластификатором улучшает свойства искусственного камня.

В современном строительстве химические добавки являются полноправными эффективными компонентами цементных систем разной степени сложности (суспензии, растворные и бетонные смеси), позволяющими целенаправленно регулировать их свойства как на стадии приготовления и использования, так и на долговременный период эксплуатации полученных каменных материалов [1].

Результаты экспериментов ряда авторов свидетельствуют о том, что добавки вызывают существенные структурные изменения в цементном камне, влияют на процесс гидратации цемента, его прочность и долговечность [2–5]. Наиболее востребованными в технологии летнего бетонирования монолитных конструкций и в дорожном строительстве в связи с пониженной влажностью и повышенной температурой воздуха являются органические добавки-суперпластификаторы, в частности С-3, позволяющие не только повысить пластичность смеси и облегчить трудоемкость использования, но и продлить ее жизнеспособность, что особенно важно при больших площадях дорожного покрытия [6; 7].

Добавка С-3 – искусственно полученный продукт, состоящий из сульфированных меламиноформальдегидных смол, оптимальное количество ввода которого составляет 0,3...0,6% от массы цемента.

Применение неорганических добавок-антифризов позволяет вести аналогичные бетонные работы в зимний период при отрицательной температуре без дополнительного дорогостоящего обогрева. Установлено, что стоимость производства бетонных работ с противоморозными добавками по сравнению со стоимостью в летний период увеличивается на 8...12%, в то время как с применением электро- и паропрогрева на 20...40% [3].

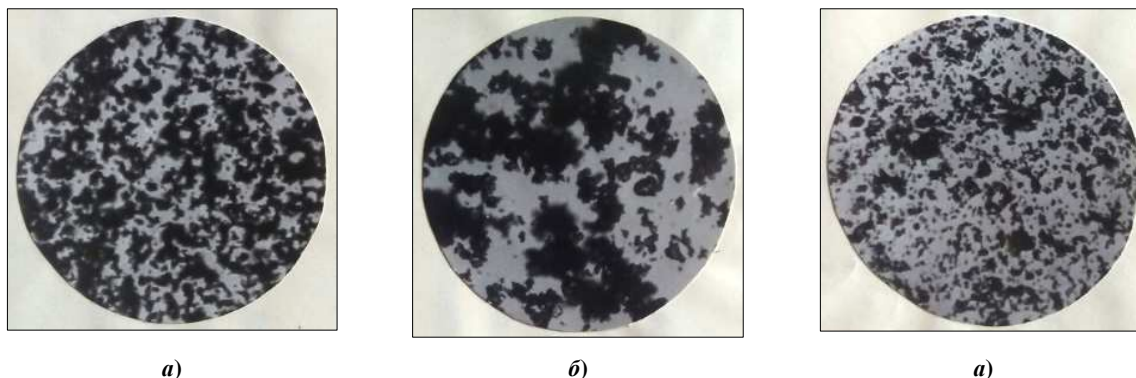
Основная часть. Наиболее эффективной добавкой на протяжении многих лет является поташ, снижающий температуру замерзания воды до минус 36 °С и не вызывающий (вследствие высокой щелочности среды) коррозию арматуры. Как показали работы ряда авторов [3–5], добавка поташа обеспечивает ускорение сроков схватывания смеси и формирование относительно дефектной структуры искусственного камня. Поэтому в представленной работе нами исследовалось влияние однокомпонентной добавки поташ и комплексной в сочетании с СДБ (сульфитно-дорожной бражкой) [8–10].

Температура замерзания зависит от природы ионов, находящихся в растворе, их заряда и способности к гидратации. Добавка, представляющая собой соль, попадая в воду, обладающую высокой диэлектрической постоянной, диссоциирует на ионы, которые, в свою очередь, влияют на структуру и свойства растворителя – воды. Это влияние заключается в том, что ионы, связывая молекулы воды, образуют гидратные оболочки, величина и прочность которых зависят от напряженности электрического поля и размера иона. Переводя часть воды из свободного состояния в связанное, они затрудняют выход воды в пар – ее испарение, снижают давление пара, зависящее по закону Рауля от концентрации и степени диссоциации растворенного вещества, и, как следствие, снижают температуру замерзания раствора [3].

Реологические свойства цементных систем зависят, прежде всего, от количества и вязкости цементного теста. При вводе гидрофильной добавки С-3 на поверхности цементных зерен образуется оболочка из мономолекулярных соединений, снижающих поверхностное натяжение воды на границе раздела «твердая фаза – жидкость» и внутреннее трение в цементно-водных системах. Вода, распределяясь по всей поверхности цементных зерен, вызывает их пептизацию и, как следствие, снижает вязкость цементного теста (рис. 1, табл. 1).

Разъединение цементных агрегатов приводит к увеличению удельной поверхности цемента, повышению седиментационной устойчивости системы, плотности формирующегося теста и, как следствие,

цементного камня, определяющего такие важные эксплуатационные свойства материала, как проницаемость, морозостойкость, коррозионная стойкость (при отсутствии химического взаимодействия).



а)

б)

а)

а – без добавки; б – 10% поташ; 3 – 10% поташ + 0,6% С-3

Рисунок 1 – Влияние добавок на флокуляцию цементных зерен

Таблица 1 – Влияние добавок на свойства цементных суспензий

Вид добавки	Количество добавки, % от цемента	Время оседания, мин	Плотность осадка, г/см ³	Осадка конуса, см	Диаметр расплыва, см
Без добавки	–	18	2,84	0,95	4,8
С-3	0,3	360	3,79	5,25	9,1
	0,6	360	3,81	5,55	9,8
Поташ	5	10	2,32	0,36	4,0
	10	8	2,25	0,20	3,7
Поташ + СДБ	10 + 1	16	2,79	0,87	4,5

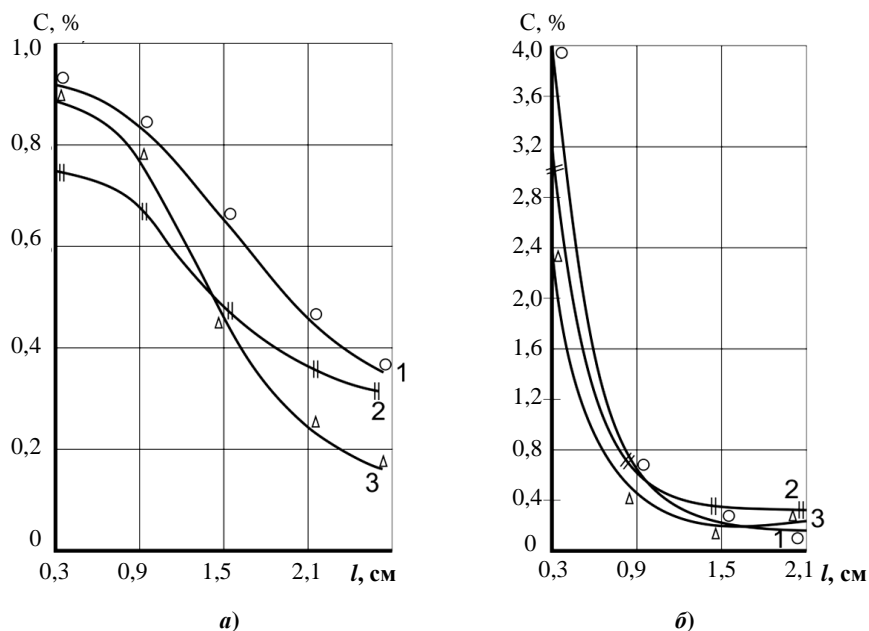
Наблюдаемая пептизация способствует увеличению химически активной площади поверхности цементных зерен, вследствие чего процесс гидратации и структурообразования в дальнейшем проходят интенсивнее, обеспечивая тем самым более высокую прочность по сравнению с аналогичным составом без добавки как в ранние сроки твердения, так и нормируемые 28 суток (табл. 2). Пластифицирующий эффект добавки усиливается с увеличением количества ее ввода, о чем свидетельствуют данные таблицы 1.

Таблица 2 – Влияние добавок на структуру и прочность цементного камня

Вид добавки	Количество добавки, % от цемента	Водопоглощение (<i>m</i>), %, за время			Предел прочности на сжатие, МПа, через (сутки)		
		15 мин	1 ч	24 ч	7	14	28
Без добавки	–	13,03	14,90	17,00	25,70	30,19	34,72
С-3	0,3	10,80	11,85	13,61	26,90	32,98	39,84
	0,6	10,05	11,15	13,11	27,09	33,79	43,32
Поташ	5	14,54	17,06	18,60	20,47	23,96	28,88
	10	14,95	17,78	18,91	17,98	20,29	25,21
Поташ + СДБ	10 + 1	13,1	14,40	16,82	24,40	28,90	30,40

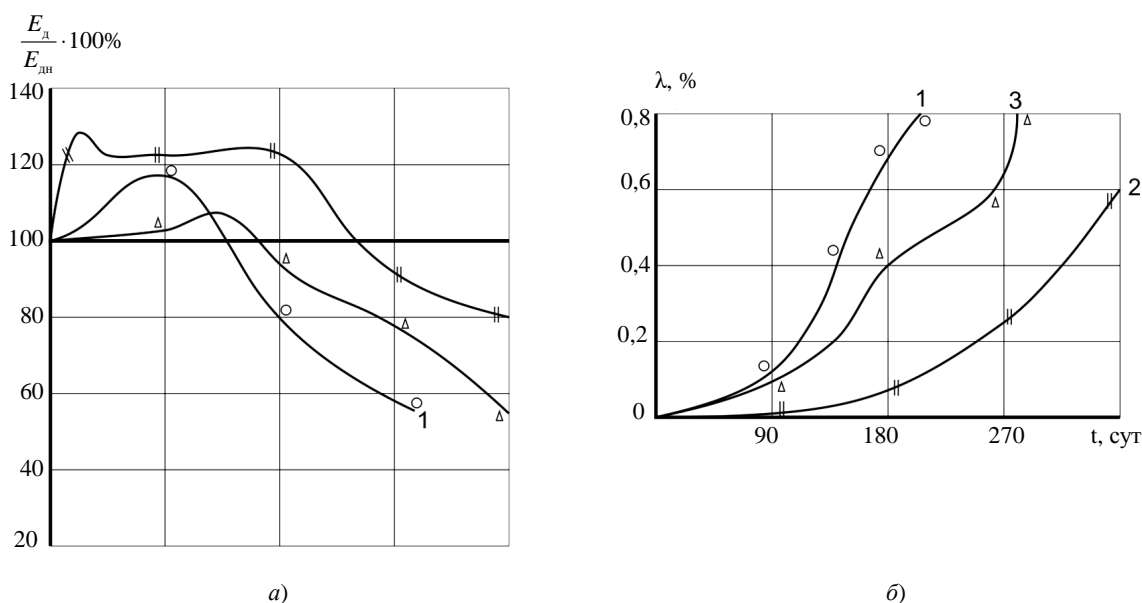
В растворе поташа повышение щелочности вызывает резкое снижение гидратации поверхности цементных зерен, усиливающееся при повышении концентрации, в результате происходит слипание цементных частиц в крупные агрегаты, коагуляция крупных флокулов размером до 300 мкм, быстрое беспорядочное их оседание под действием собственного веса и, как следствие, образование рыхлого, объемного осадка. Последнее приводит к формированию пористой структуры, повышению проницаемости и снижению коррозионной стойкости (рис. 2–5, табл. 1).

Влияние добавок на поверхностные свойства вяжущего изучали на цементных суспензиях состава Ц : Р = 1 : 5 по времени седиментации цементных зерен, плотности образованного осадка и с использованием поляризационного микроскопа в проходящем свете, степень увеличения $\times 90$.



1 – K_2CO_3 ; 2 – без добавки; 3 – K_2CO_3 + СДБ

Рисунок 2 – Диффузионная проницаемость ионов SO_4^{2-} (а), Cl^- (б) в цементно-песчаный раствор

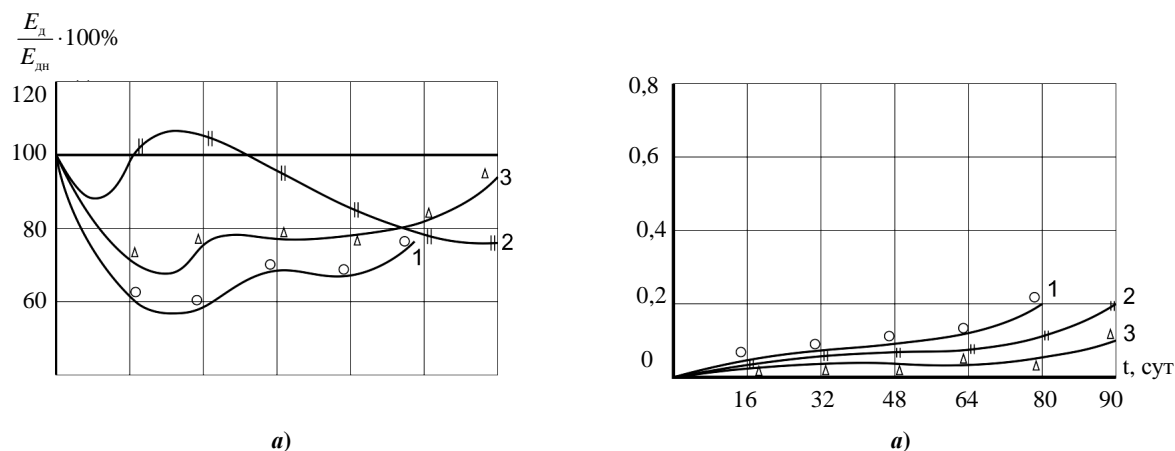


1 – K_2CO_3 ; 2 – без добавки; 3 – K_2CO_3 + СДБ в 10 %-ном растворе K_2SO_4

Рисунок 3 – Изменение E_d (а) и деформаций бетонных образцов с добавками (б) в цементно-песчаный раствор

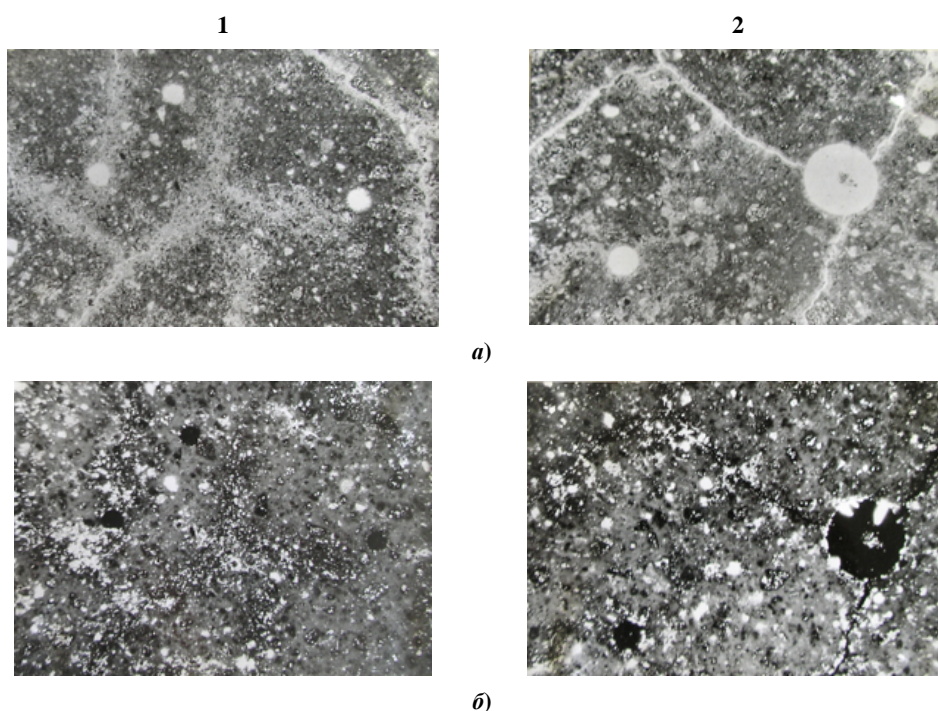
Влияние добавок на пластичность смеси оценивали с использованием стандартного мини-конуса ($d_b = 2$ см, $d_n = 4$ см, $h = 6$ см) по осадке и расплыву цементного теста ($B / Ц = 0,5$), а также осадке конуса из бетонной смеси (см. табл. 1). Для определения показателей макроструктуры цементного камня использовали стандартную методику Бруссера – по кинетике водопоглощения [11], на шлифах из цементного

камня без добавок и с исследуемыми добавками на поляризационном микроскопе МИН-8 ($\times 90$) в проходящем и отраженном свете (рис. 5).



1 – K_2CO_3 ; 2 – без добавки; 3 – K_2CO_3 + СДБ в 10 %-ном растворе K_2SO_4

Рисунок 4 – Изменение E_d (а) и деформаций бетонных образцов с добавками (б) в цементно-песчаный раствор



1 – добавка С-3; 2 – поташ

Рисунок 5 – Структура цементного камня с добавками в проходящем (а) и отраженном (б) свете

Кинетику водопоглощения определяли на предварительно высушенных до постоянной массы образцах из цементного камня ($V / Ц = 0,5$), размером $2 \times 2 \times 2$ см, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Контроль водопоглощения проводили через 15, 30 минут и 24 часа (см. табл. 2). Влияние добавок на рост прочности искусственного камня оценивали по прочности на сжимающую нагрузку цементных образцов, твердевших 7, 14 и 28 суток в камере нормального твердения (табл. 2). В исследованиях использовали портландцемент марки 500.

Исследование влияния поташа и комплексной добавки на его основе (поташ + СДБ) на диффузионную проницаемость по отношению к агрессивным растворам проводили на образцах цилиндрах диаметром и высотой 50 мм из цементно-песчаного раствора состава $1 : 2,5 = Ц : П$ при $V / Ц = 0,46$. Комплексный режим твердения образцов предусматривал 28 суток выдерживания при отрицательной темпе-

ратуре, соответствующей количеству вводимой добавки, и затем 28 суток в нормальных условиях. После твердения с целью устранения влияния капиллярного эффекта образцы насыщали водой до постоянной массы и покрывали парафином (за исключением одной торцевой стороны), чтобы диффузия агрессивного раствора проходила только в одном направлении.

Подготовленные образцы помещали открытой торцевой стороной в агрессивную среду – 10%-ные растворы сульфата и хлорида калия. Спустя 12 месяцев постоянного хранения образцы извлекали из растворов, послойно (0,3 см) разрезали и исследовали с помощью методов количественного химического анализа (см рис. 2). Интенсивность процесса диффузии агрессивных ионов зависит от размеров капилляров и характера пористости искусственного камня. Поэтому наибольшее количество сульфатов содержит поверхностный слой (0,3 см) образца с добавкой поташа (4%), наименьшее, вследствие формирования более плотной структуры с комплексной добавкой поташ + СДБ (2,4%), – в образце без добавки. Дальнейшая диффузия раствора затормаживается из-за коагуляции пор и капилляров сульфатосодержащими кристаллическими продуктами коррозии, что вызывает резкое уменьшение количества ионов на глубине 1,5...2 см (см. рис. 2). Проникающая способность хлор-ионов значительно выше, чем сульфатных, вследствие отсутствия химического взаимодействия агрессивного раствора с продуктами гидратации цементного камня, и зависит только от структуры материала. Поэтому наибольшей проницаемостью обладают образцы с добавкой поташа, имеющие структуру с большим объемом крупных капиллярных пор. Дополнительное введение добавки СДБ изменяет структуру камня, тем самым снижает проницаемость искусственного камня (см. рис. 2).

Для исследования влияния поташа и комплексной на его основе добавки на коррозионную стойкость искусственного камня в растворах сульфата и хлорида калия, соединений наиболее часто действующих на бетон при эксплуатации дорожного покрытия (в составах против обледенения) и гидротехнических сооружений (в составе морской воды), был применен жесткий переменный режим испытаний, предусматривающий попеременное насыщение образцов агрессивным раствором в течение 24-х часов (время полного насыщения) с последующим их высушиванием при температуре 70 °С в течение 48 часов (время полного высушивания). Изменения прочностных показателей в процессе коррозионных испытаний оценивали с использованием неразрушающего метода контроля по динамическому модулю упругости и деформациям расширения. Применение неразрушающего метода позволяет проследить изменения, происходящие в одних и тех же образцах, на протяжении всего периода испытаний, что повышает достоверность полученных результатов.

Динамический модуль упругости E рассчитывали по следующей формуле:

$$E = k \cdot P \cdot F^2,$$

где k – коэффициент, учитывающий параметры образца, вид колебаний и размерность выбранных единиц измерений; P – вес образца, г; F – собственная частота колебаний, Гц.

Собственную частоту колебаний определяли на приборе ИКВТ-2.

Замер деформаций, сопровождающих структурные изменения в материале при действии соледержащих сред, проводили с помощью индикатора часового типа с ценой деления 0,01 мм по реперам, заложенным в торцы образцов при их изготовлении.

Изменения деформаций и динамического модуля упругости были выражены в процентах от соответствующей начальной величины, полученной до испытаний (см. рис. 3, 4).

Полученные данные подтверждают сделанные ранее предположения о пониженной коррозионной солестойкости составов с добавкой поташа (вследствие формирования дефектной структуры) по сравнению с контрольным бездобавочным и возможности повышения этого свойства за счет дополнительного ввода органической, пластифицирующей добавки СДБ.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие **выводы**:

- 1) реологические свойства цементных систем и структура цементного камня зависят от механизма действия добавок на поверхностные свойства цементного вяжущего;
- 2) введение органической гидрофильной добавки С-3 вызывает пептизацию цементных зерен за счет адсорбции на поверхности, повышение пластичности цементного раствора, формирование мелкопористой, плотной структуры;
- 3) противоморозная высокощелочная добавка поташа, связывая молекулы воды, способствует образованию крупных флокулов, их быстрому оседанию и, как следствие, повышению жесткости цементной системы, ускорению схватывания и формированию крупнопористой, дефектной структуры;
- 4) характер структуры предопределяет проницаемость и коррозионную стойкость искусственного камня на основе цемента. Вследствие этого добавка поташа повышает проницаемость и снижает коррозионную стойкость искусственного камня в соледержащих растворах хлорида и сульфата калия;

5) применение добавки поташа в комплексе с органической добавкой пластифицирующего действия, замедляющей структурообразование и повышающей плотность искусственного камня, позволяет снизить проницаемость и повысить солестойкость искусственного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. – Введ. 18.06.1998. – Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 1998. – 23 с.
2. Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Рамачандран [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат, 1977. – 220 с.
4. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Изд-во «ПАЛЕОТИП», 2006. – 244 с.
5. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1973. – 210 с.
6. Бабаев, В.А. Исследование реологических свойств цементного теста с суперпластификатором С-3 / В.А. Бабаев // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. III Всесоюзного симпозиума, Рига, 18–20 дек. 1979 г. / Рижский политехн. ин-т; под ред. Г.Я. Куннос. – Рига, 2005. – С. 58–60.
7. Шипулин, А.А. Реологические свойства цементного теста с суперпластификатором С-3 / А.А. Шипулин // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. III Всесоюзного симпозиума, Рига, 18–20 дек. 1979 г. / Рижский политехн. ин-т; под ред. Г.Я. Куннос. – Рига, 2005. – С. 75–76.
8. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1982. – 150 с.
9. Курбатова, И.И. Влияние сульфата и карбоната калия на кинетику изменения состава жидкой фазы и структуру цементных паст / И.И. Курбатова // Физико-химические исследования цементного камня и бетона: тр. НИИЖБ. – М.: Госстройиздат, 1972. – Вып. 7. – С. 23–25.
10. Рамачандран, В.С. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, Дж. Бодуэн. – М.: Стройиздат, 1986. – 277 с.
11. Афанасьев, Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – Киев: Будівельник, 1989. – 165 с.
12. БЕТОНЫ. Методы определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости: ГОСТ 12730.0-78. – Введ. 01.01.80. – Переизд. 1986 г. – Минск: Госстандарт. – 31 с.

Поступила 03.12.2015

RESEARCH MECHANISM ACTION OF CHEMICAL ADDITIONS ON PROPERTYS THE CEMENT SYSTEM

Y. KIREYEVA, T. ERMOLAEVA, K. KOSTJURINA

The work contain the results investigation influence of chemical additions on propertys surface of cement grains, plasticity water-cement mixes, structure, strength and corrosion resistance of artificial stone. In the work investigate influence of additions, which widely use in monolith and road construction in summer (C-3) and winter (potash) conditions. Receive the facts about different action of additions on plasticity mixes, structure and property of artificial stone. Establish what the addition C-3 promote divide of cement grains, increase plasticity of water – cement mixes, form dense, strong structure of artificial stone. The addition potash induce coagulate of cement grains, formation large flocs, and as a consequence, porosity structure, high permeability of artificial stone, which decreases its corrosion resistance. Use of addition potash together with plasticizer improve propertys of artificial stone.