

ДОБАВКИ-УСКОРИТЕЛИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Киль П.Н., Крамар Л.Я., Кирсанова А.А.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Ускорение темпов строительства, стремление к ресурсо- и энергосбережению, а также решению экологических проблем приводит к актуализации получения высокоэффективных строительных материалов с применением полифункциональных комплексных добавок.

Использование комплексных добавок позволяет не только получать бетоны без тепловлажностной обработки, но также обеспечить материалам высокие эксплуатационные свойства и долговечность.

Известно [1], что ускорить, в какой-то мере, процессы гидратации с одновременным увеличением прочности и долговечности изделий, как на портландцементях, так и шлакопортландцементях возможно созданием стесненных условий, за счет использования высокоэффективных водоредуцирующих добавок. В настоящее время наиболее востребованы в строительстве нафталин- и меламинформальдегидные суперпластификаторы, а также высокоэффективные добавки на поликарбонатной основе.

Для получения высокопрочных и долговечных бетонов не достаточно использовать только суперпластификаторы, как правило, их применяют в комплексе с добавками – ускорителями твердения и модификаторами структуры цементного камня и бетона.

В качестве наиболее эффективных добавок – ускорителей применяют хлориды кальция, железа, алюминия, сульфаты натрия, калия и алюминия, нитраты натрия, кальция, и другие соли-электролиты [2, 3, 4]. Однако, известно, что хлориды и сульфаты могут вызвать коррозию арматуры и снизить долговечность бетона, вследствие чего, их применение в производстве бетонов ограничено. В связи с этим в настоящее время в качестве ускорителей предпочтительно используют формиаты кальция и натрия, нитраты натрия и кальция, тиосульфаты щелочных, щелочно-земельных металлов и роданидов [5, 6, 7].

Кроме солей для ускорения гидратации и твердения цементного камня и бетона также применяют активные минеральные добавки (АМД) [8]. В качестве АМД используют как побочные продукты промышленности, так и специально полученные добавки, такие как микрокремнезем (МК), метакаолин (МН), зола рисовой шелухи и др., что является целесообразным с экономической точки зрения и одновременно способствует улучшению экологической обстановки, повышению эксплуатационных свойств и долговечности получаемых материалов [9, 10, 11, 12].

Исследования возможности применения шлакопортландцементов для производства ответственных сооружений выявили, что при введении суперпластификатора и соблюдении необходимой технологии можно получать бетоны с морозостойкостью выше, чем на ПЦ [13, 14, 15]. Оценку эффективности доба-

вок-ускорителей для ШПЦ необходимо производить с учетом того, что доменные гранулированные шлаки в основном состоят из β - C_2S и аморфной фазы – стекла, обладая одновременно вяжущими и пуццолановыми свойствами. Поэтому для ускорения твердения ШПЦ в нормальных условиях необходимы эффективные добавки-ускорители для минералов C_3S и особенно β - C_2S [10].

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка эффективных комплексных добавок, способствующих повышению ранней и марочной прочности бетонов на шлакопортландцементе при твердении в нормальных условиях с одновременным обеспечением высокой морозостойкости.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- выбрать наиболее эффективные пластифицирующие добавки;
- разработать комплексные добавки и исследовать их влияние на структуру и свойства цементного камня и бетона;
- изучить влияние комплексных модификаторов на морозостойкость бетонов.

В работе использовали: Магнитогорский ШПЦ 400, ШПЦ 300 по ГОСТ 10178-85; метакаолин производства ЗАО «Пласт-Рифей», ТУ 5729-095-51460677-2009; гранулированный микрокремнезем (г. Новокузнецк Кемеровской обл.), ТУ 5743–048–02495332–96; формиат натрия и формиат кальция, поликарбосилат Glenium Ace 430 производства ООО «BASF Строительные системы».

Все исследования производились на цементных образцах-кубах с ребром 2 см и образцах–кубах с ребром 10см для тяжелых бетонов, твердевших при температуре $20\pm 2^{\circ}C$ и с влажностью 95-100%. Фазовый состав оценивали с помощью ДТА на дериватографе системы LuxxSTA 409, РФА на дифрактометре ДРОН–3М, модернизированном приставкой PDWin, морозостойкость определяли в соответствии с ГОСТ 10060.2-95 «Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многовариантном замораживании и оттаивании» третьим ускоренным методом с замораживанием образцов до $- 50^{\circ}C$, в 5%-ом растворе водного хлористого натрия.

Для сравнения эффективности водоредуцирующих добавок были выбраны поликарбосилатные суперпластификаторы (Glenium 51, Glenium Ace 430, Glenium 591, Glenium 115). Эффективность этих добавок оценивали в соответствии с ГОСТ 24211–2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов» по набору прочности бетона. По результатам предварительных исследований цементного камня приняты дозировки суперпластификаторов равные 0,8% от массы вяжущего. Результаты по набору прочности бетонных образцов-кубов приведены в табл.1.

Табл. 1 Прочность бетона с разными суперпластификаторами на ШПЦ 300

Тип добавки	Прочность образцов, МПа			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
Бездобавочный	0	9,1	24,5	22,5
Glenium 51	0	15.5	25.4	30.2
Glenium Ace 430	6.8	18.0	26.8	32.3
Glenium 591	6.2	17.2	26.2	30.4
Glenium 115	6.4	16.8	24.8	29.9

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что наиболее эффективной из рассмотренных добавок является Glenium Ace 430, который будет использоваться в дальнейших исследованиях.

Для сравнения и выбора наиболее эффективных ускорителей твердения бетона были приняты активные минеральные добавки (микрокремнезем и метакаолин), формиаты натрия и кальция, а также нитрат кальция. При оценке влияния нитрата кальция на набор прочности цементного камня установлено, что он менее эффективен по сравнению с остальными добавками – ускорителями, поэтому его исключили из дальнейших исследований. В соответствии с ранее сказанным, для проведения экспериментов приняли следующие составы комплексных добавок: метакаолин (МН) + Glenium Ace 430, микрокремнезем (МК) + Glenium Ace 430, формиат натрия (ФН) + Glenium Ace 430 и формиат кальция (ФК) + Glenium Ace 430.

Изучение влияния комплексных добавок-ускорителей на набор прочности бетонных образцов при нормальном твердении подтвердило эффективность применяемых добавок. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 300 представлена на рис. 1.

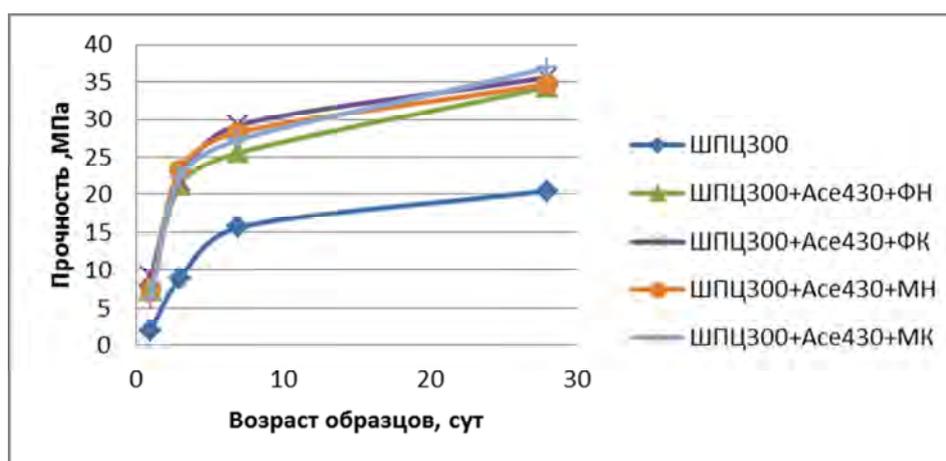


Рис. 1. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 300

Из полученных зависимостей (рис.1.) следует, что применение всех комплексов добавок для ШПЦ 300 уже к 3 суткам твердения обеспечивает набор

прочности до 75% от марочной, в то время как контрольный состав в 28 суток не набрал и 70% от марки.

На рис.2. показано влияние комплексных добавок на набор прочности ШПЦ 400 до 28 суток твердения в нормальных условиях.

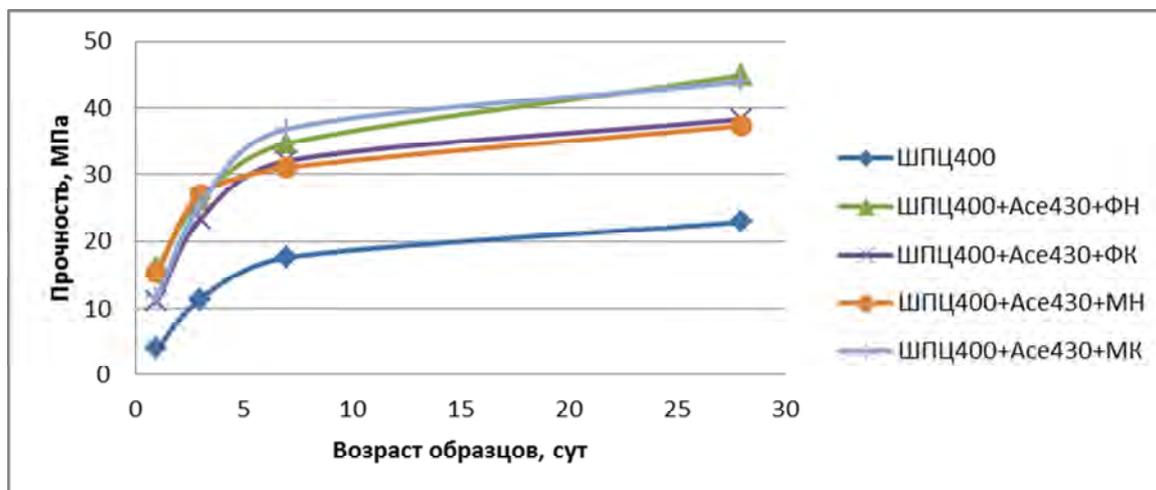


Рис.2. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 400

Результаты набора прочности ШПЦ 400 выявили, что применяемые комплексные добавки на 3 сутки твердения обеспечивают набор прочности образцов до 60-70% от марочной прочности. Контрольный состав в марочном возрасте набрал только 60%.

Кроме этого, следует отметить, что для всех видов ШПЦ к 28 суткам твердения без применения тепловой обработки, предпочтительнее использовать комплексные добавки с микрокремнеземом, которые позволяют получить прочность выше, чем у контрольного состава на 80%. Влияние остальных комплексов на набор прочности ШПЦ 300 примерно одинаково, а в случае применения рассмотренных добавок на ШПЦ 400 наиболее предпочтителен ФН.

Согласно данным ДТА и РФА, введение комплексных добавок на ШПЦ 300 и ШПЦ 400, кроме ФН, снижают содержание свободного гидроксида кальция в цементном камне до 2%. Использование в качестве ускорителя ФН в комплексе приводит к повышению содержания гидроксида кальция в цементном камне, что, вероятно, связано с пониженной растворимостью гидроксида кальция в жидкой фазе цементного камня в присутствии щелочи – NaOH. ШПЦ 300 и ШПЦ 400 без добавок твердеют в нормальных условиях гораздо медленнее, так как требуют активации процессов твердения и гидратации.

По данным ДТА и РФА выявлено, что все составы с комплексными добавками слабозакристаллизованны и представлены в основном гидросиликатными фазами CSH I, CSH II, стабильными гидроалюминатами типа C_3AH_6 , C_4AH_{13} , CAH_{10} , гидрогранатами и гидроксидом кальция в количестве 2-2,5%. Введение ФН способствует образованию гидросиликатов кальция пониженной основности, предпочтительно тоберморитоподобных в сочетании с CSH I, CSH II фазами, что, вероятно, приводит к повышению прочности камня.

При использовании комплекса «Glenium Ace 430 + МН» в структуре образуются гелевидный тоберморит, слабозакристаллизованные фазы CSH I, CSH II, до 2% гидроксида кальция и стабильные гидроалюминаты. Применение комплексной добавки «Glenium Ace 430 + МК» способствует формированию структуры с большим количеством стабильных гидроалюминатов, гидрогранатов, гелевидного тоберморита и фаз CSH I, CSH II и с содержанием гидроксида кальция до 2%. Применение комплекса с ФН приводит к увеличенному количеству содержания гелевидной фазы, включающей тоберморит и другие гидросиликаты кальция, а также стабильные гидроалюминаты, количество гидроксида кальция повышается до 2,5%. Система «Glenium Ace 430 + ФК» значительно аморфизированна, состоит предпочтительно из гелевидных образований, отмечено также присутствие гидроалюминатов и гидроксида кальция до 2%. Следовательно присутствие в бетонах с добавками-ускорителями всегда присутствует не менее 2% гидроксида кальция, что должно обеспечивать сохранность арматуры.

Характеристики морозостойкости тяжелых бетонов с данными добавками-ускорителями при твердении в нормальных условиях показаны на рис.3.

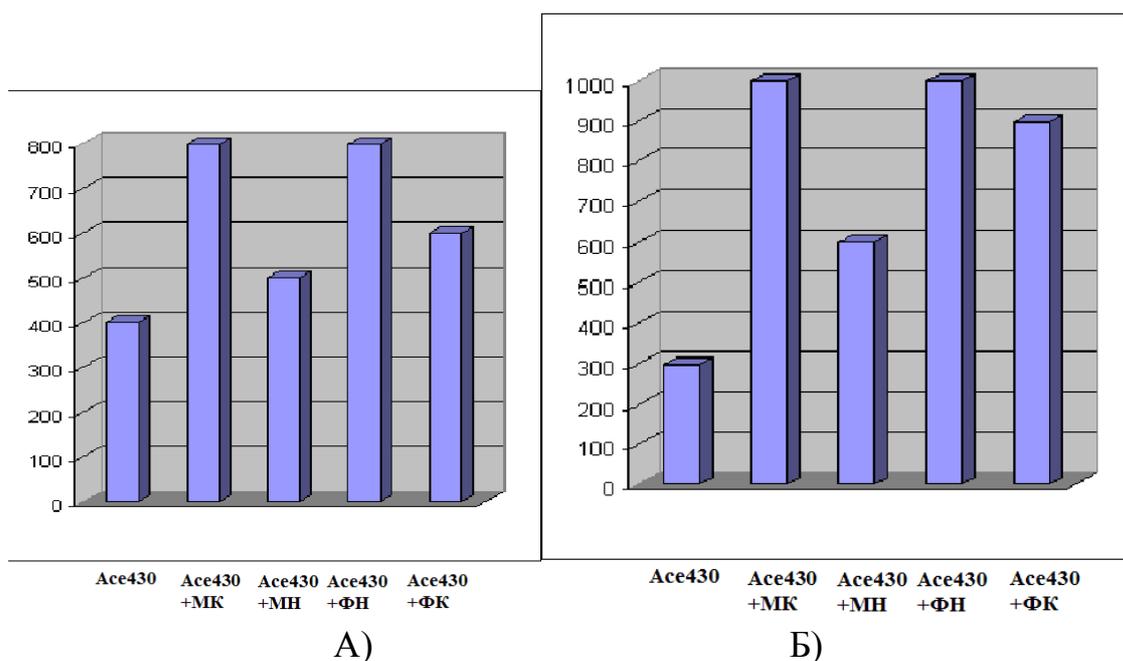


Рис.3. Морозостойкость бетонов с комплексными добавками:
А) ШПЦ 400; Б) ШПЦ 300

Анализ морозостойкости показал, что введение пластификатора не столь эффективно как в комплексе и позволяет получать бетон с маркой по морозостойкости F300 и F400. Введение комплекса «Ace 430+МН» позволяет повысить морозостойкость бетона на 2 марки по сравнению с Ace430 и обеспечить марку F500 и F600 для ШПЦ 400 и ШПЦ 300 соответственно. Максимальное увеличение морозостойкости достигается на ШПЦ 300 при введении «Ace 430+МК» или «Ace 430+ФН» и достигает F1000, что связано с уплотнением и аморфизацией структуры, а также с ускорением гидратации C_3S , β - C_2S и шла-

кового стекла. Несколько ниже морозостойкость бетонов на ШПЦ 400 с этими добавками и оставляет F800 при использовании МК и ФН.

Таким образом, введение разработанных комплексных добавок позволяет:

- получить высокоэффективные и долговечные бетоны нормального твердения на ШПЦ 400 и ШПЦ 300 с морозостойкостью F800 и F1000 соответственно при ускоренном наборе прочности;
- повысить скорость набора прочности шлакопортландцементов при нормальном твердении в возрасте 3х суток на 90% для ШПЦ 400 и на 80% для ШПЦ 300 по сравнению с бездобавочными составами;
- модифицировать структуру цементного камня с преобладанием низкоосновных ГСК и стабильных гидроалюминатов кальция;
- получить на ШПЦ 300 и ШПЦ 400 бетоны классов В30...В35 и выше соответственно с применением комплексных добавок без дополнительной тепловой обработки и одновременно обеспечивать сохранность арматуры..

Список литературы

1. **Сватовская, Л.Б.** Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. –160 с.
2. **Рамачандран, В.** Добавки в бетон / В. Рамачандран: Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. **Сватовская, Л.Б.** Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. – 159 с.
4. **Ратинов, В.Б.** Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. –187 с.
5. **Башлыков, Н.Ф.** Добавки–ускорители тиосульфат натрия и роданид натрия в цементных системах / Н.Ф. Башлыков, А.Я. Вайнер, Р.Л. Серых, В.Р. Фаликман // Бетон и железобетон. – 2004. – №6 – с. 13-16.
6. **Батраков, В.Г** Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г.Батраков, 1998. – 768 с.
7. **Тейлор, Х.** Химия цемента/ Х. Тейлор. – М.:Мир, 1996 – 560 с.
8. **Малолепши, Я.** Влияние метакаолина на свойства цементных растворов / Я. Малолепши, З. Питель // Химические и минеральные добавки в бетон. – Харьков: Колорит, 2005. – С. 61-77.
9. **Курсанова, А.А.** Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов / А.А. Курсанова, Л.Я. Крамар // Строительные материалы, 2013. – Вып. 13. – с. 45-48.
10. **Heikal M.** Effect of Calcium formate as an accelerator on the physiochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes/ // Cement and Concrete Research, 2004. – №34. – P.1051–1056.
11. **Курсанова А.А.** Комплексный модификатор с метакаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью.// А.А. Курсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, З.В. Стафеева, Т.М. Аргынбаев; Вестник ЮУрГУ.–2013.– Вып. 13.–№1.– с.49-57.

12. **Дворкин, Л.И.** / *Метакаолин в строительных растворах и бетонах.* / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушникова, Р.Ф. Рунова и др. – Киев: Издательство КНУБіА, 2007. – 215с.
13. **Трофимов, Б.Я.** Принципы повышения стойкости бетона при морозной и сульфатной агрессии путем модифицирования гидратных соединений. // Автореферат на соискание учен. степени док. техн. наук. 1991. – 50 с.
14. **Трофимов, Б.Я.** Регулирование морозостойкости бетона на шлакопортландцементе. // Популярное бетоноведение, 2009 г. – №5. – С. 34-48.
15. **Трофимов, Б.Я.** Морозостойкость пропаренного бетона на шлакопортландцементе. / Б.Я. Трофимов, Г.Г. Михайлов, Е.А. Гамалий // Вестник ЮУрГУ, 2011. – Вып. 14. – №17. – С. 33-37.