

УДК 666.941:539.4

Тараканов О.В. – доктор технических наук, профессор

E-mail: var_lena@mail.ru

Калашников В.И. – доктор технических наук, профессор

E-mail: kalashnikov_vi@mail.ru

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Адрес организации: 440028, Россия, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28

Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения

Аннотация

Постановка задачи. Цель работ – получение бетонов нового поколения с применением современных эффективных модификаторов

Результаты. С применением электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследований и изучено влияние суперпластификаторов на структуру цементного камня и получены данные о составе продуктов гидратации цемента. Получены данные по скорости гидратации цемента в присутствии гиперпластификаторов.

Выводы. Показано, что снижение водосодержания в составах с добавками позволяет получать более высокую прочность в поздние сроки твердения, но общая картина кинетики гидратообразования и участия силикатных фаз в процессе гидратации свидетельствуют о некотором его замедлении. Установлено, что, несмотря на достаточно поздний период твердения, процессы гидратации в цементном камне в присутствии гиперпластификаторов на начальном этапе замедлены и это замедление, судя по интенсивностям выделившихся кристаллических гидратных фаз, сохраняется на период до 6 месяцев. В целом новые классы добавок могут эффективно с целью достижения синергетических эффектов применяться с традиционными ускорителями и замедлителями твердения как для бетонов, твердеющих в нормальных условиях, так и для «холодных» бетонов.

Ключевые слова: бетон, гидратация, цементный камень, суперпластификаторы.

В настоящее время в производство бетона широко внедряются технологии производства многокомпонентных бетонов нового поколения как высокопрочных, так и традиционных, обязательным компонентом которых являются химические добавки различного функционального назначения [1-4]. Комплексные органоминеральные добавки на основе каменной муки и гиперпластификаторов при рациональном соотношении песка мелких, средних и крупных фракций способствуют получению высокопрочных бетонов, обладающих прочностью 130-150 МПа с высокими показателями морозостойкости и низким (0,8-1,0 %) водопоглощением [5-7]. Традиционно используемые в обычных бетонах воздухововлекающие добавки для повышения морозостойкости становятся необязательными, поскольку в высокопрочных бетонах это приводит к снижению прочности.

В современных бетонах нового поколения проблема повышения эффективности супер- и гиперпластификаторов успешно решается путем использования в качестве микронаполнителей тонкомолотых минеральных добавок, полученных на основе прочных и плотных горных пород, с размером частиц 5-10 мкм и показателем удельной поверхности 4500-5000 см²/г.

Эффективность подобных тонкодисперсных наполнителей в бетонах нового поколения определяется следующими основными факторами:

- кристаллическим строением и структурой минералов;
- зарядовым состоянием поверхности;
- тонкостью помола;

– способностью к гидратационному твердению в присутствии Ca(OH)₂, выделяющейся при гидратации цемента.

Повышение эффективности СП и ГП при использовании ряда минеральных порошков, в отличие от портландцементов, может быть объяснено не только гидравлической инертностью минеральных частиц и неспособностью к

связыванию значительного количества воды уже с первых секунд после водозатворения, но и возможностью усиления многоцентрической адсорбции молекул СП и ГП на мозаично заряженной поверхности частиц минеральных порошков (например, гранита).

Более сложной задачей, при выборе минеральных добавок в качестве микронаполнителей цементных бетонов, является определение не только их реотехнологической активности в сравнении с цементными системами, но и реакционной активности по отношению к цементным системам с точки зрения связывания гидролизной извести, выделяющейся при гидратации цемента и возможности образования контактов срастания по бездефектным поверхностям микрокристаллов, формирующихся на поверхности гидратирующихся частиц цемента и микронаполнителя. Немаловажное значение имеет возможность эпитаксиального наращивания гидратных фаз цемента на подложке частиц микронаполнителя. С этой точки зрения наиболее целесообразным является применение в качестве микронаполнителя тонкомолотого кальцита.

В наполненных цементных системах оптимальные условия для агломерации и срастания частиц могут быть достигнуты применением гидратационно активных микронаполнителей и сокращением расстояний между частицами за счет оптимальной гранулометрии и снижения водосодержания. В этом случае между частицами цемента или цемента и микронаполнителя, сближенными до минимальных расстояний, места контактов могут являться активными зонами кристаллизации, связывающие частицы между собой. В присутствии макромолекул СП и ГП процесс начальной кристаллизации осложняется и замедляется. В большей степени негативное влияние СП и ГП может проявляться для гидроалюминатных фаз, поскольку органические молекулы могут проникать между слоями структуры AFm – фаз и образовывать поверхностные комплексы, благодаря вандерваальсовым силам и водородным связям.

В работе была выполнена серия электронно-микроскопических исследований поверхности C_3A гидратированного в присутствии карбонатного микронаполнителя. На электронных микрофотографиях (рис. 1-2) поверхности C_3A гидратированного с добавкой тонкодисперсного кальцита видны кристаллы гидратов AFm – фаз, имеющие пластинчатую слоистую структуру. Гидратная масса представлена в виде скопления кристаллов неправильной геометрической формы, имеющих очертания пластинок, лепестков, хлопьев, изогнутых пластин и т.д.

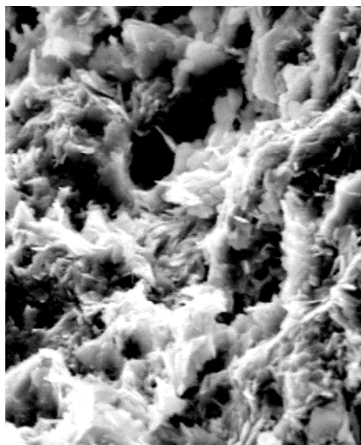


Рис. 1. Поверхность гидратированного C_3A с добавкой карбонатного микронаполнителя (10 %). Сканирующая электронная микроскопия ($\times 3000$)



Рис. 2. Поверхность гидратированного C_3A с добавкой карбонатного микронаполнителя (10 %). Сканирующая электронная микроскопия ($\times 4500$)

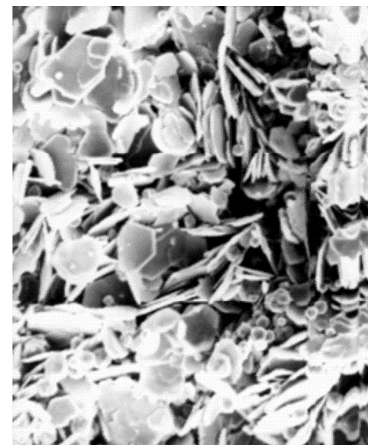


Рис. 3. Поверхность гидратированного C_3A без добавок. Сканирующая электронная микроскопия ($\times 3000$)

При детальном просмотре поверхности кристаллов правильной гексагональной формы практически не обнаружено. Однако при анализе поверхности C_3A , гидратированного без добавок, подобные кристаллы обнаружены (рис. 3).

Образование гидратов AFm – фаз при гидратации C₃A подтверждено данными рентгенофазового анализа. Полученные данные электронной микроскопии свидетельствуют о протекании кристаллизационных процессов в условиях различного рода примесей, искажающих структуру кристаллов.

Касаясь образования гидросиликатных структур, следует отметить, что в присутствии минеральных добавок, примесных ионов и особенно макромолекул суперпластификаторов возможно формирование гидросиликатов кальция различного строения вследствие изменения структуры гидросиликатных мотивов в присутствии примесей. Рентгенофазовыми исследованиями продуктов гидратации цементного камня установлено, что в присутствии добавки тонкодисперсного карбонатного наполнителя в количестве 10 % от массы вяжущего, на рентгенограммах зафиксированы отражения, характерные для гиролита, ксонотлита и трукотита, отсутствующие на рентгенограммах образцов без добавки. В присутствии тонкомолотых кремнеземсодержащих минеральных добавок и высокого уровня пересыщения по Ca(OH)₂, возможно образование гидросиликатной массы как на поверхности цементных частиц, так и на поверхности частиц микронаполнителя. Формирование сложных гидросиликатных структур различного строения является одной из причин повышения прочности цементных систем в присутствии тонкомолотых кремнеземсодержащих минеральных добавок.

В последнее время на рынке химических добавок появляется огромное количество модификаторов, одним из основных компонентов которых являются супер- и гиперпластификаторы. Подобные добавки имеют достаточно сложный химический состав и конформационное строение молекул органических веществ, что, естественно, не может не отражаться на процессах гидратации и твердения цементных материалов. Хотя состав многих органических добавок известен (но не многие производители указывают точный состав), характер химического поведения многих модификаторов различен (например, при использовании цементов разных заводов и микронаполнителей, отличающихся дисперсностью и минералогическим составом).

Известно, что многие пластификаторы на поликарбоксилатной основе могут отличаться друг от друга длиной основных и боковых цепей, что различным образом влияет на характер многоцентрической адсорбции их на поверхности цементных частиц и продуктах гидратации.

Важным фактором в теории и практике применения суперпластификаторов является характер их влияния на состав продуктов гидратации цементных систем. Достаточно известно, что в большинстве случаев органические пластифицирующие добавки вызывают замедление гидратации силикатных фаз цемента и стабилизацию алюминатных AFm-фаз, интенсивно образующихся на ранних стадиях гидратации.

Современные гиперпластификаторы (ГП) на поликарбоксилатной основе весьма эффективны и позволяют достичь значительных пластифицирующих эффектов при меньших дозировках, чем, например, С-3 и другие комплексные добавки на его основе. В связи с этим высокие водоредуцирующие эффекты позволяют получать бетоны высокой и особовысокой прочности при рационально подобранном гранулометрическом составе бетона, видах, количестве и свойствах минеральных микронаполнителей.

В присутствии химических добавок процесс гидратообразования в цементных системах значительно осложняется, поскольку параллельно протекают процессы адсорбции, растворения, поверхностной гидратации, гидратации в растворе, образования зародышей кристаллизации. Вполне естественно, что сложные по конформационному строению молекулы суперпластификаторов, имеющие отрицательно заряженные функциональные группы, избирательно адсорбируясь на положительно заряженных центрах, оказывают негативное влияние на скорость процессов поверхностной кристаллизации, а также на структуру зародышей кристаллизации [8]. Длинные боковые цепи молекул гиперпластификаторов в свою очередь влияют на скорость зарождения и образование зародышей кристаллизации в пересыщенном растворе.

Положительным фактором использования в составе цементных композиций тонкодисперсных микронаполнителей является не только повышение реологической эффективности суперпластификаторов и уплотнение структуры, но и возможность кристаллизации гидратных фаз на частицах микронаполнителя, что способствует

формированию кристаллизационных оболочек и срастанию частиц и, в целом, повышению прочности наполненных цементных систем.

В большинстве экспериментальных исследований процессов твердения наполненных цементных композиций и бетонов нового поколения эффект значительного повышения прочности при низких В/Ц превалирует над процессом замедления, который в большей степени проявляется в период формирования коагуляционных и ранних коагуляционно-кристаллизационных структур. В более поздний период твердения самоорганизующиеся цементные системы способны к релаксации ранних напряжений и повреждений структуры. Очевидно, в большей степени это относится к гидроалюминатным фазам, которые интенсивно формируются в ранний период гидратации. Однако, малое количество алюминатных фаз в составе цемента не оказывает столь значительного влияния на конечную прочность цементных композиций. В тоже время суперпластификаторы оказывают негативное влияние на структуру ранних гидросиликатов кальция (ГСК). В последующем нормальный порядок кристаллизации ГСК восстанавливается, и цементные композиции достигают высоких прочностей. Возможно, что и молекулы суперпластификаторов, встраиваясь в гидросиликатные структуры на ранних этапах, в последующем не оказывают существенного влияния на прочность цементных материалов.

Следует предположить, что продукты гидратации в поздние сроки в составах с добавками могут отличаться от бездобавочных более в количественном отношении гидратов, чем в качественном.

С целью определения характера влияния гиперпластификаторов системы «Melflux» на состав продуктов гидратации цементного камня была выполнена серия рентгенофазовых исследований на дифрактометре Дрон – 7 в интервалах углов 10-75° и шагом 0,05°. Исследования проводились на образцах, твердевших в нормальных условиях в период 6 месяцев.

Анализ рентгенограмм показал, что основной отличительной особенностью продуктов гидратации с добавками ГП является снижение интенсивностей отражения извести (табл. 1) и увеличение интенсивностей отражений безводных силикатных фаз цемента (табл. 2).

Таблица 1

Интенсивность отражений извести

| Состав | Интенсивность I_{\max} при d (Å) | | | | | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------|-------|------|------|------|-------|------|
| | 4,93 | 3,11 | 2,63 | 1,93 | 1,79 | 1,69 | 1,485 | 1,45 |
| № 1 (контрольный) | 87,3 | 23,7 | 110,5 | 38,6 | 24,8 | 23,4 | нет | 10,8 |
| № 2 (0,5 % Melflux4930F) | 55,2 | 49,9 | 85,6 | 19,0 | 21,6 | 11,9 | 19,2 | нет |
| № 3 (0,5 % Melflux 5581F) | 65,4 | нет | 55,3 | 25,3 | 24,0 | 15,2 | 13,6 | нет |
| № 4 (0,5 % Melflux 1641F) | 58,2 | 20,4 | 73,6 | 15,9 | 24,4 | 18,3 | 12,5 | 13,6 |

Таблица 2

Интенсивность отражений C_3S и β - C_2S

| Состав | Интенсивность I_{\max} | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------|
| | Алит ($d=2,7761$ Å) | Алит ($d=2,744$ Å) |
| № 1 (контрольный) | 27,7 | 16,3 |
| № 2 (0,5 % Melflux 4930F) | 40,7 | 54,7 |
| № 3 (0,5 % Melflux 5581F) | 47,6 | 51,8 |
| № 4 (0,5 % Melflux 1641F) | 38,8 | 58,5 |

Полученные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на достаточно поздний период твердения, процессы гидратации в цементном камне в присутствии ГП на начальном этапе замедлены и это замедление, судя по интенсивностям выделившихся кристаллических гидратных фаз, сохраняется на период до 6 месяцев.

В целом, снижение водосодержания в составах с добавками позволяет получать более высокую прочность в поздние сроки твердения, но общая картина кинетики гидратообразования и участия силикатных фаз в процессе гидратации свидетельствуют о

некотором его замедлении. Этот факт является весьма важным с точки зрения понимания механизма действия добавок: с одной стороны как сильных водопонижающих, а с другой – как угнетающих процессы гидратации силикатных фаз цемента. Некоторые расслоения отражений извести в составах с добавками может косвенно свидетельствовать о формировании твердых растворов сложного состава, искаженных и напряженно – деформированных кристаллов ГСК.

В отношении гидроалюминатных фаз следует отметить, что на рентгенограммах образцов с добавками ГП появляются отражения метастабильных AFm-фаз (C_2AH_8), а также наиболее термодинамически стабильной гидроалюминатной фазы C_3AH_6 , что свидетельствует о возможности избирательной стабилизации гидроалюминатов кальция AFm-фаз в присутствии добавок ГП.

Рентгенофазовые исследования образцов цементного камня, гидратированного в нормальных условиях в течение 1,5 лет, с комплексной добавкой С-3 (0,5 %) и тонкодисперсного кальцита (20 % от массы цемента) показали, что на рентгенограммах образцов с добавкой значительно снижаются интенсивности отражений $Ca(OH)_2$ (4,93; 3,11; 2,63А°) по сравнению с контрольным составом. Однако, характерным является факт примерно равных интенсивностей отражений алита в контрольном образце и в образце с добавкой. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс гидратации в присутствии добавки С-3 несколько замедлен. Однако, карбонатный наполнитель является активатором твердения алита, возможно вследствие эпитаксиального наращивания гидросиликатов кальция, а также гидратов AFm-фаз на частицах кальцита.

Важными технологическими параметрами, как для обычных бетонов так и для высокопрочных является сохранение подвижности, жизнеспособности и предотвращение расслаиваемости смесей. При введении стабилизирующих и воздухоудерживающих добавок происходит увеличение дисперсности твердой фазы, что способствует активации межчастичного взаимодействия и созданию пространственной структурной сети и снижению водо- и раствоороотделению.

В бетонах нового поколения, особенно самоуплотняющихся, снижению расслаиваемости способствует присутствие значительного количества тонкодисперсной минеральной фазы. В настоящее время в технологии бетонов нового поколения и обычных наряду с традиционно используемыми эфирами целлюлозы и полимерными добавками начинают эффективно применяться добавки нового класса – регуляторы вязкости бетонной смеси. По данным [9] отмечается принципиально новый, ещё недостаточно исследованный класс добавок SAP со сверхвысокой адсорбирующей способностью. В большинстве случаев SAP представляют собой ковалентные полиэлектролиты с поперечными связями. SAP могут адсорбировать такое количество воды, которое в 20 раз превышает их вес. Добавка вводится в сухую бетонную смесь в порошкообразной форме и поглощает воду в процессе приготовления бетонной смеси.

Перспективным направлением в технологии бетонов нового поколения является применение нанометрических синтезированных гидросиликатов кальция. В целом новые классы добавок могут эффективно с целью достижения синергетических эффектов применяться с традиционными ускорителями и замедлителями твердения как для бетонов, твердеющих в нормальных условиях, так и для «холодных» бетонов [10].

Список библиографических ссылок

1. Тараканов О. В. Химические добавки в растворы и бетоны. Пенза : Изд-во Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, 2016. 155 с.
2. Bonavetti V. L., Castellano C., Donza H., Rahhal V. F., Irassar E. F. Cement with silica fume and granulated blast-furnace slag: strength behavior and hydration // *Materiales de Construcción*. Vol. 64 (315). 2014. e025.
3. Monica J. Hanus, Andrew T. Harris Nanotechnology innovations for the construction industry // *Progress in Materials Science*. 2013. № 58. P. 1056.

4. Svatovskaya L., Shershneva M., Baydarashvily M., Sychova A., Sychov M., Gravit M. Geocorruptive properties of cement and concrete against heavy metal ions // *Procedia Engineering*. 2015. Т. 117. С. 350–354.
5. Калашников В. И. Основные принципы создания высокопрочных и особовысокопрочных бетонов // *Популярное бетоноведение*. 2008. № 3. С. 102.
6. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 3. От высокопрочных и особовысокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего // *Технологии бетонов*. 2008. № 1. С. 22.
7. Калашников В. И., Ерофеев В. Т., Тараканов О. В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 4 (688). С. 30–37.
8. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.
9. Мещерин В. Добавки и дополнительные компоненты в современной технологии производства бетона : *International Concrete conference*. www.iccx.org 9-11, 12, 2008. СПб.
10. Калашников В. И., Ерофеев В. Т., Мороз М. Н., Троянов И. Ю., Володин В. М., Суздальцев О. В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 88–91.

Tarakanov O.V. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: var_lena@mail.ru

Kalashnikov V.I. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: kalashnikov_vi@mail.ru

Penza State University of Architecture and Construction

The organization address: 440028, Russia, Penza, Germana Titova st., 28

Prospects of application of complex additives in new generation concretes

Abstract

Problem statement. The aim of the work getting the concrete of new generation with application of modern efficient modifiers.

Results. Using electron microscopic and X-ray diffraction studies and the influence of superplasticizers on the structure of cement stone and obtained data on the composition of hydration products of cement. The data obtained on speed of cement hydration in the presence of Hyper plasticizers.

Conclusions. It is shown that reducing the water content in the compositions with additives allows to obtain a higher strength in the later stages of hardening, but the overall picture of the kinetics of hydrate formation and participation of silicate phases in the hydration process indicates some deceleration. It is established that, despite the relatively later period of hardening, the hydration processes in cement stone in the presence of Hyper plasticizers at the initial stage slowed down and this slowing down, judging by the intensities of the separated crystalline hydrated phases, is maintained for a period of up to 6 months. In General, the new classes of additives can effectively with the aim of achieving synergy effects be used with traditional accelerators and retarders, hardening like concrete hardening under normal conditions and for «cold» concrete.

Keywords: concrete, hydration, cement stone, superplasticizers.

References

1. Tarakanov O. V. Chemical additives in mortars and concretes. Penza : Publishing house of Penza State University of Architecture and Construction, 2016. 155 p.
2. Bonavetti V. L., Castellano C., Donza H., Rahhal V. F., Irassar E. F. Cement with silica fume and granulated blast-furnace slag: strength behavior and hydration : *Materiales de Construcción*. Vol. 64 (315). 2014. e025.

3. Monica J. Hanus, Andrew T. Harris Nanotechnology innovations for the construction industry // *Progress in Materials Science*. 2013. № 58. P. 1056.
4. Svatovskaya L., Shershneva M., Baydarashvily M., Sychova A., Sychov M., Gravit M. Geocoprotective properties of cement and concrete against heavy metal ions // *Procedia Engineering*. 2015. T. 117. P. 350–354.
5. Kalashnikov V. I. Basic principles of creating a high strength and above security concrete // *Populyarnoye betonovedeniye*. 2008. № 3. P. 102.
6. Kalashnikov V. I. Via rational rheology of concrete in the future. Part 3. From above security and high-strength concretes of the future to superplasticising concrete General purpose of the present // *Tekhnologii betonov*. 2008. № 1. P. 22.
7. Kalashnikov V. I., Erofeev V. T., Tarakanov O. V. Suspension – filled with concrete mixtures for powder – activated concretes of new generation // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2016. № 4 (688). P. 30–37.
8. Ratinov V. B. *Rosenberg ti additive in concrete*. M. : Stroyizdat, 1989. 188 p.
9. Meshcherin V. Additives and optional components in modern technologies of production of concrete : *International Concrete conference*. SPb. 9-11, 12, 2008. www.iccx.org.
10. Kalashnikov V. I., Erofeev V. T., Moroz M. N., Trojanov I. Yu., Volodin V. M., Suzdal'tsev O. V. Nanohydroxyapatite technology in the production of concrete // *Stroitel'nyye materialy*. 2014. № 5. P. 88–91.