

ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ СВОЙСТВ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ ВО ВРЕМЕНИ

Н.И. БОРОУЛЯ, начальник испытательной лаборатории; Т.А. КРАСНОВА начальник научно-технического отдела, ООО «Торговый дом СУПЕРПЛАСТ»

Авторы статьи рассматривают этапы производства, определяющие качество бетона, а также применение химических добавок в качестве модификаторов, улучшающих его свойства.



Наталья Игоревна Бороуля



Татьяна Александровна Краснова

Современное строительство нуждается в качественных и долговечных бетонах. Существенно улучшить свойства бетона можно за счет его модификации химическими добавками. Но может ли только строительная химия решить все технологические и технические задачи производства?

Для того чтобы ответить на этот вопрос, следует рассмотреть этапы производства, определяющие качество бетона.

Первый этап – проектирование. Проектирование состава бетона – ключевая задача, решение которой определяет степень эксплуатационной надежности конструкций и сооружений. При проектировании необходимо учитывать требуемую прочность бетона, условия твердения, параметры долговечности, а также свойства бетонной смеси и время их сохранения.

Этап проектирования позволяет правильно сформулировать требования к бетонным смесям и бетонам, а основа эксплуатационных свойств бетона закладывается на этапах приготовления смеси, ее укладки, твердения. Неправильный подбор состава, нарушение режимов уплотнения приводят к тому, что тяжелые заполнители перемещаются к низу формы, вода движется к поверхности, образуя слой цементного молочка, или задерживается на границе заполнитель – цементное тесто. Подобные процессы приводят к получению некачественного бетона с рыхлым лицевым слоем, капиллярной пористостью, низкой прочностью минеральной матрицы и контактных зон с заполнителем. Такой сбой в режиме уплотнения может быть связан с изменением реологии бетонной смеси.

Бетонные смеси можно отнести к структурированным вязким жидкостям. Существенной особенностью бетонной смеси является спо-

собность разжижаться под влиянием механических воздействий и изменять свои свойства во времени по мере перехода из пластичного состояния в камневидное.

К основным технологическим свойствам смесей можно отнести удобоукладываемость и способность сохранять однородность и связность. При этом именно однородность обеспечивает качественное уплотнение при заданном армировании и виде опалубки.

Так как под удобоукладываемостью бетонных смесей понимают их способность заполнять форму или опалубку и уплотняться под воздействием механических усилий, необходимо отметить, что на это свойство оказывают влияние внешние и внутренние факторы. К внутренним факторам относятся текучесть цементного теста, тип заполнителя и отношение объема цементного теста к объему заполнителя. Текучесть цементного теста определяется В/Ц отношением, типом цемента. К внешним факторам относятся условия перемешивания, температура смеси и время выдержки.

Но получить в производстве бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками можно лишь при условии обеспечения длительной «жизнеспособности» бетонной смеси, то есть периодом, в течение которого возможны технологические операции по ее переработке.

Для того чтобы оценить влияние различных факторов на сохраняемость технологических свойств бетонной смеси, рассмотрим процесс гидратации.

Сам процесс условно можно разделить на 5 этапов: предындукционный и индукционный этапы, этап ускорения гидратации, этап замедления и этап медленной гидратации.

Следует отметить, что портландцемент – сложная система, состоящая из 4 основных клинкерных минералов. И несмотря на то что продуктом взаимодействия цемента с водой является цементный камень с единой структурой, клинкерные минералы взаимодействуют с

водой затворения практически независимо друг от друга, а гидратационная активность минералов снижается в ряду C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S . Таким образом, при изучении механизма гидратации портландцемента необходимо учитывать влияние всех минералов.

На первой стадии, как только силикатная и алюминатная фаза вступают в контакт с водой, наблюдается сначала скачок скорости тепловыделения, а затем ее падение в течение 15-20 минут, в течение этого времени минералы входят в контакт с водой, в раствор переходят ионы Ca^{2+} и OH^- . Эта стадия называется преиндукционным периодом. На второй стадии скорость реакции очень низка, здесь продолжается растворение минералов, рН среды растет до 12,5 и образуется небольшое количество силикатов. Это – индукционный период. Он может длиться в течение нескольких часов. В это время цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость.

После того как будет достигнута определенная критическая концентрация ионов Ca^{2+} и OH^- , начинается быстрая гидратация C_3S с образованием $Ca(OH)_2$ и $C-S-H$ (это начало 3-й стадии, для цемента этап ускорения совпадает с началом схватывания цементного теста).

Рассматривая процесс гидратации цемента, нельзя недооценивать влияние C_3A . Алюминат – самый реакционноспособный минерал и моментально взаимодействует с водой со значительным тепловыделением, что вызывает быстрое схватывание. Поэтому для снижения активности C_3A по отношению к воде в цемент вводят гипс. Реакция с гипсом идет в 2 стадии. На 1-й стадии идет образование этtringита. Замедление гидратации C_3A в присутствии гипса объясняется образованием тонких кристаллов этtringита на его поверхности. Эта плотная пленка в индукционном периоде разрушается и вновь формируется в течение всего периода. Когда весь сульфат связывается, наступает 2-я стадия – этtringит реагирует с C_3A , образуя моносульфогидроалюминат кальция. Это превращение происходит при гидратации цемента между 12-36 ч с одним экзотермическим пиком.

В такой же последовательности, как и C_3A , реагирует с водой C_4AF . Гипс замедляет гидратацию C_4AF более эффективно, чем C_3A , образуя аналог этtringита.

Таким образом, в нормальных условиях цементное тесто и бетонные смеси могут сохранять технологические свойства в течение определенного времени, но существуют факторы, способные изменить скорость гидратации цемента, в частности температура, удельная поверхность цемента, содержание щелочей, содержание C_3A , гипса, наличие в цементе минеральных и органических добавок, а также наличие химических добавок для бетона.

Рассмотрим влияние этих факторов на время сохранения подвижности бетонной смеси.

Температура. Удобоукладываемость смеси и время ее сохраняемости при прочих равных условиях в значительной степени зависят от ее температуры, которая должна контролироваться. Повышение температуры бетонной смеси, особенно выше $30^\circ C$, приводит к существенному

увеличению темпа падения подвижности за счет ускорения реакции гидратации. При повышении температуры на каждые $5^\circ C$ в диапазоне $20-35^\circ C$ для равноподвижных смесей водопотребность возрастает на 2-4%. Поэтому при подборе состава бетонной смеси необходимо определять оптимальное количество воды и не увлекаться излишним водоредуцирующим эффектом, так как снижение В/Ц при повышении температуры приведет к сокращению слоев смазки (роль которой выполняет вода, присутствующая в межзерновом пространстве в механически связанном состоянии) в цементном тесте и потере подвижности бетонной смеси.

Так, при изменении температуры от $5^\circ C$ до $30^\circ C$ (при равном В/Ц) первоначальная осадка конуса существенно не изменяется, а время сохранения подвижности уменьшается.

Зависимость «жизнеспособности» бетонной смеси от времени можно описать формулой Пунагина:

$$S_k\tau = S_{k0}(1-k\tau),$$

где S_{k0} – осадка конуса непосредственно после перемешивания, см; $S_k\tau$ – осадка конуса через время τ , см; k – коэффициент относительного изменения подвижности смеси, зависящий от температуры окружающего воздуха (для бетонов на ПЦ); $k = t/32$, где t – средняя температура воздуха за время τ .

Определить период начала схватывания бетонных смесей можно по формуле:

$$H\tau = \phi(\tau + 14,5B/C - K),$$

где $H\tau$ – начало схватывания бетонной смеси, ч; ϕ – коэффициент, учитывающий влияние температуры; B/C – фактическое В/Ц с вычетом воды, адсорбированной заполнителем; τ – время начала схватывания цементного теста нормальной густоты, ч; k – нормальная густота цементного теста.

Но все эти закономерности действуют в очень узких диапазонах, и при смене хотя бы одного параметра системы необходимо проводить цикл испытаний, подтверждающих эти зависимости.

Таким образом, временной фактор и температура бетонной смеси находятся в прямой взаимосвязи со скоростью гидратации цемента.

Удельная поверхность цемента. В последнее время прослеживается тенденция к увеличению темпов строительства, поэтому используемые цементы становятся более реакционными, в т.ч. за счет увеличения удельной поверхности. Для цементов с высокой удельной поверхностью наблюдается более высокая скорость гидратации, следовательно, и более короткие по времени начальные периоды гидратации, которые и отвечают за сохранение подвижности бетонной смеси.

Гипс в портландцемент вводят с целью регулирования сроков схватывания: если добавлено мало гипса или он не введен, то может наблюдаться мгновенное схватывание. Хотя некоторые низкоалюминатные цементы не обнаруживают быстрого схватывания даже при низком содержании гипса.

Другое нежелательное явление – «ложное» схватывание. Оно может быть следствием присутствия сульфата кальция в форме полугидрата. Если количество вторичного гипса невелико, то после перемешивания реакция идет в обычном режиме.

Щелочи. Высокое содержание K_2O может привести к осаждению сингелита – $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, что приводит к «ложному» схватыванию.

Водоцементное отношение. Количество воды в реакции гидратации определяет качество конечного продукта. Поэтому, подбирая В/Ц отношение, необходимо помнить о минимально допустимом значении воды для гидратации и водопотребности заполнителя. Только учитывая эти параметры, можно запроектировать и подобрать состав бетона с требуемыми характеристиками по сохранению подвижности бетонной смеси.

Наличие добавок в цементе. Сегодня производители цемента используют 2 вида добавок: минеральные и органические. В соответствии с ГОСТ 31108-2003 бездобавочными считаются цементы, содержащие в своем составе до 5% минеральных добавок. При этом необходимо отметить, что серьезных исследовательских работ, посвященных изучению влияния этих добавок на свойства бетонных смесей, практически нет.

Можно предположить, что негативное влияние на начало схватывания бетонной смеси будут оказывать добавки, повышающие концентрацию ионов Ca^{2+} . Мы оценивали влияние различных минеральных добавок на сохранение свойств бетонной смеси. Для этого были выбраны цементы с различным содержанием минеральных добавок (см. табл. 1).

Наличие минеральных добавок в количестве до 15% существенно не изменяет время сохранения свойств бетонной смеси, для цементов с более высоким содержанием минеральных добавок наблюдали незначительное увеличение времени сохранения подвижности бетонной смеси (см. рис.).

Еще более существенное влияние на скорость реакции гидратации, особенно на ранние ее стадии, оказывают органические добавки в цементе – интенсификаторы помола. Сегодня в качестве интенсификатора помола чаще всего используют триэтаноламин, который ускоряет превра-

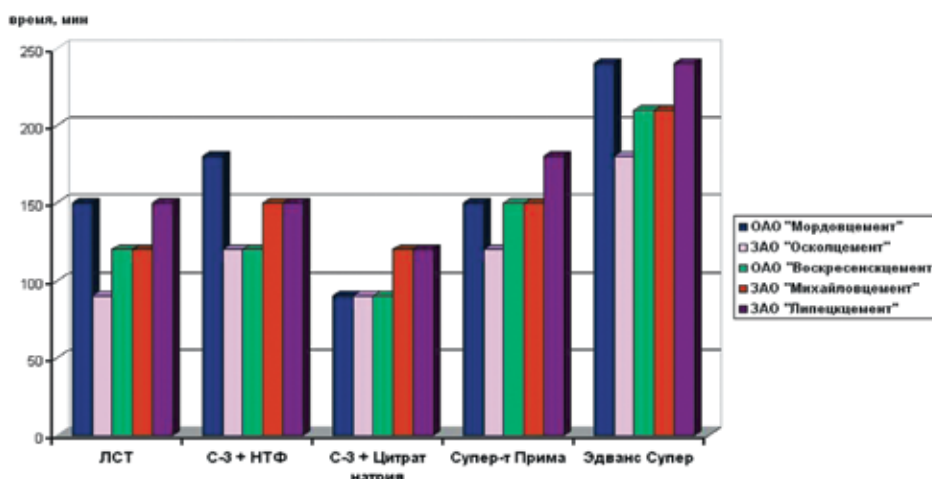


Рисунок. Влияние химических модификаторов на время сохранения подвижности бетонной смеси, изготовленной с применением цементов различных производителей

щение C_3A в гексагональные гидроалюминаты кальция, а последних – в кубический гексагидрат. Ускоряется также образование этtringита, тогда как на раннюю стадию гидратации силикатных фаз эта добавка действует как замедлитель.

Введение этой добавки удлиняет индукционный период, т.е. механизм действия триэтаноламина заключается в образовании пленок на гидросиликатах.

Влияние модификаторов бетона. Большая часть химических модификаторов представлена поверхностно-активными веществами (ПАВ). Необходимо отметить, что большинство добавок приводят к замедлению процессов гидратации C_3A , причем с ростом концентрации добавки усиливается и ее тормозящее гидратацию действие. В связи с адсорбцией части ПАВ на продуктах гидратации C_3A его замедляющее действие на C_3S в цементе незначительно. Образование этtringита может ускорить или замедлить процесс гидратации C_3S в зависимости от содержания сульфатов щелочных металлов в цементе. Если добавка незначительно влияет на гидратацию алита, то это можно наблюдать при изменении сроков схватывания: наблюдается увеличение времени начала схватывания при практически неизменном конце схватывания. В этом случае мы влияем на индукционный период гидратации и практически не влияем на первичное структурообразование в цементном тесте (см. табл. 2). В бетонах такие добавки позволяют увеличить время сохранения удобоукладываемости смеси без снижения ранней прочности бетона. Необходимо отметить, что такие добавки изменяют время сохранения реологии

Таблица 1. Характеристики применяемых цементов

Производитель, наименование	Химико-минералогический состав, %					Добавка	
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	R_2O	вид	%
ОАО «Мордовцемент» ЦЕМ I 42,5 Б	64	15	6,0	12	0,6	опока	до 5
ЗАО «Осколцемент» ЦЕМ I 42,5 Н	65,45	13,3	9,9	11,3	0,53	ГЭА не более 0,03%	
ОАО «Воскресенскцемент» ПЦ 400 Д 20	61,5	12	7	13	0,78	шлак	10-15
ЗАО «Михайловцемент» ЦЕМ II/A-Ш 32,5 Б	62	13	9	12,5	0,75	шлак	18,5
ЗАО «Липецкцемент» ШПЦ 400	61	18	3,5	10,5	0,4	шлак	34,5

Таблица 2. Влияние ПАВ на сроки схватывания цементного теста (цемент производства ОАО «Мордовцемент»)

	Дозировка, %	Нормальная густота, %	Начало схватывания	Конец схватывания
Эталон	-	28,5	4 ч 00 мин.	5 ч 10 мин.
ЛСТМ	0,3	26,0	Проба № 1 – 55 мин. Проба № 2 – 1 ч 30 мин.	Более 6 ч
Эталон	-	28,5	4 ч 00 мин.	5 ч 30 мин.
Винная кислота	0,1	28,5	4 ч 30 мин.	7 ч 30 мин.
Винная кислота	0,2	28,5	5 ч 25 мин.	Более 8 ч
Лимонная кислота	0,1	28,25	7 ч 30 мин.	Более 8 ч
Лимонная кислота	0,2	26,5	0 ч 50 мин.	1 ч 05 мин.
Молочная кислота	0,1	29,0	4 ч 10 мин.	6 ч 00 мин.
Молочная кислота	0,2	29,5	5 ч 30 мин.	Более 6 ч
Эталон	-	27,5	2 ч 40 мин.	4 ч
Лактат натрия	0,1	26,25	3 ч 18 мин.	4 ч 18 мин.
Лактат натрия	0,2	26	3 ч 23 мин.	4 ч 18 мин.
Эталон	-	27,5	2 ч 40 мин.	4 ч
Тартрат натрия	0,1	25,5	Более 6 ч	20 ч 50 мин.
Тартрат натрия	0,2	25,0	4 ч 45 мин.	21 ч 20 мин.
Эталон	-	25,25	2 ч 40 мин.	3 ч 40 мин.
Цитрат натрия	0,1	24,25	6 ч 20 мин.	9 ч
Цитрат натрия	0,2	22,75	1 ч 30 мин.	4 ч 05 мин.
Эталон	-	26,75	2 ч 40 мин.	3 ч 40 мин.
Олигофосфоновая кислота	0,007	26,75	3 ч 15 мин.	5 ч 00 мин.
Натриевая соль олигофосфоновой кислоты	0,005	26,75	2 ч 50 мин.	3 ч 50 мин.
Натриевая соль олигофосфоновой кислоты	0,01	26,75	3 ч 20 мин.	4 ч 30 мин.

не столь значительно. При более длительном сохранении свойств бетонной смеси необходимо понимать, что скорость гидратации существенно снижается из-за значительного увеличения индукционного периода, что отражается на кинетике твердения бетона. Подобное влияние добавок необходимо учитывать еще при проектировании состава бетона.

Существенное влияние на эффективность регуляторов сохранения подвижности оказывает содержание алюмината и щелочей. Определено, что регуляторы сохранения подвижности удлиняют сроки схватывания низкощелочных и низкоалюминатных цементов сильнее, чем цементов с более высоким содержанием СзА и щелочей. Высокое содержание щелочей в цементе приводит к снижению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе, а высокое содержание алюмината – к увеличению дозировки добавки вследствие ее адсорбции на продуктах гидратации алюминатов. Результат от обоих перечисленных эффектов – уменьшение замедляющего действия добавок на процессы гидратации СзА и C_3S .

На сокращение сроков схватывания цемента и времени сохранения подвижности бетонных смесей с химическими модификаторами может оказывать влияние присутствие в цементе добавок-интенсификаторов. Так, например, триэтаноламин вводили в комплексе с ЛСТ для интенсификации процесса гидратации.

Подводя итог, хотелось бы отметить, что, рассматривая отдельные факторы, влияющие на технологические

свойства смесей, мы можем определить «зоны риска», связанные с приготовлением, транспортировкой и укладкой бетонных смесей, и попытаться, используя теоретические знания, еще на этапе проектирования прописать мероприятия по повышению времени сохранения свойств бетонной смеси. Например, обозначить как обязательное требование использование заполнителей с минимальной загрязненностью, контроль температуры сырьевых материалов и бетонной смеси, применение химических добавок, использование метода дробного введения химических добавок (СНиП 52-01-2003), выбор вяжущего с учетом входящей в его состав минеральной добавки.

Комплекс этих мероприятий позволит значительно повысить качество бетонных смесей, а следовательно, повысить долговечность бетона.

Библиографический список

1. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. *Поверхностно-активные вещества*. Л.: Химия, 1979. – 376 с.
2. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. *Добавки в бетон: справочное пособие*. М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. Батраков В.Г. *Модифицированные бетоны. Теория и практика*. М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. *Добавки в бетон*. М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
5. Глекель Ф.Л. *Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим*. Ташкент: Фан, 1975. – 200 с.