

## **ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ В СИСТЕМЕ "ЦЕМЕНТ-ДОБАВКА" И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЁ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ**

**А. В. Ушеров-Маршак**, д-р техн. наук, профессор, **А. В. Кабусь**, канд. техн. наук (Национальный университет строительства и архитектуры), Харьков, Украина e-mail: usherov@yandex.ua

**Аннотация.** Анализируется разработанная на основе принципов непрерывности и суперпозиций методология функционально-кинетического анализа влияния добавок на процессы твердения цементных систем по данным калориметрического мониторинга ранних стадий твердения. Показаны возможности применения данной методологии на примерах технологий массивного и летнего товарного бетонов с установлением уровней влияния добавок на кинетику твердения цемента.

Прогресс в химии и технологиях цемента, бетона и сухих строительных смесей во многом обусловлен применением добавок различной природы, механизмов действия и назначения [1–3]. Современные добавки характеризуются высокой степенью влияния на гидратационное взаимодействие компонентов цементосодержащих систем, а достигаемые эффекты революционизируют строительные технологии.

**Основные понятия и термины.** Эффективность, функциональность и совместимость – взаимосвязанные по смыслу понятия, которые характеризуют потенциальную способность добавок в технологиях цементных систем.

Определение “эффективность” в строительном материаловедении означает количественную меру реализации технологических функций.

Термин “функция” трактуется как назначение добавок – регуляторов процессов твердения, свойств бетонной смеси и бетонов, а также как явление, которое при взаимодействии компонентов изменяется под влиянием других явлений. Любые индивидуальные и комплексные добавки полифункциональны.

Степень функциональности определяется способностью добавок обеспечивать и поддерживать требуемые свойства цементных систем непрерывно в течение заданного промежутка времени. Это свойство названо “совместимостью добавок с цементами” [4].

Методология количественной оценки параметров взаимодействия компонентов, в т.ч. цемента с добавками, в процессе твердения на концептуальной (с объяснением механизмов действия добавок) или феноменологической (с установлением технологически важных зависимостей) основе – актуальное направление бетоноведения.

**Методологическая концепция анализа и оценки влияния добавок.** Самопроизвольные, термодинамически обусловленные, непрерывно и одновременно протекающие элементарные реакции и процессы обуславливают

наложение эффектов действия добавок, что затрудняет познание и рецептурно-технологическое регулирование. В подобных ситуациях гетерогенная кинетика [5] обращается к феноменологическому подходу на базе общей теории взаимодействий и ее принципов.

Таблица 1 – Основные аналитические функции кинетики процессов твердения

| Зависимость            | Процесс, реакция | Аналитическая функция   |                           |
|------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|
|                        |                  | полнота (завершенность) | интенсивность             |
| Кинетическая           | Превращение      | $\alpha = f(\tau)$      | $d\alpha/d\tau = f(\tau)$ |
| Термокинетическая      | Гидратация       | $Q = f(\tau)$           | $dQ/d\tau = f(\tau)$      |
| Температурно-временная | Твердение        | $t\tau = f(\tau)$       | $t = f(\tau)$             |

Таблица 2 – Параметры влияния и критерии эффективности добавок

| Выделенная характеристика            | Кинетические параметры |          | Критерии эффективности |  |
|--------------------------------------|------------------------|----------|------------------------|--|
|                                      | символ                 | ед. изм. | символ                 | выражение  |
| Длительность индукционного периода   | $\tau_i$               | ч        | $k_\tau$               | $k_\tau = \tau_i^\alpha / \tau_i^c$              |
| Максимальная интенсивность твердения | $\Delta t_{max}$       | °С       | $k_t$                  | $k_t = \Delta t_{max}^\alpha / \Delta t_{max}^c$ |
| Степень завершенности процесса       | $t\tau_n$              | °С ч     | $kt\tau$               | $k_{t\tau} = t\tau_n^\alpha / t\tau_n^c$         |

Реализация базовых принципов основана на адекватной методологии получения непрерывной информации о параметрах интенсивности и полноты протекающих процессов. Две особенности – гетерогенный характер гидратационных взаимодействий и их экзотермичность – определяют целесообразность калориметрической оценки влияния добавок на твердение [4, 6]. Продуктивен при этом анализ трех типов зависимостей (табл. 1). Первая – кинетическая – характеризует принятые в химической кинетике временные зависимости степени ( $\alpha$ ) и скорости ( $d\alpha/d\tau$ ) превращения вяжущих веществ. Вторая базируется на определении показателей теплоты ( $Q$ ) и скорости ( $dQ/d\tau$ ) гидратации вяжущих по результатам термокинетики, а третья использует температурно-временные параметры полноты ( $t\tau$ ) и интенсивности ( $t$ ) твердения цементно-песчаных растворов по данным полуадиабатической калориметрии.

На этих зависимостях выделяются параметры: длительность индукционного периода, максимальная интенсивность и степень завершенности (полноты) процессов твердения, которые взаимосвязаны с технологическими (функциональными) показателями – сроками схватывания цемента, сохранности свойств бетонной смеси, нарастания ранней прочности бетона и пр.

В табл. 2 представлены количественные параметры влияния добавок на твердение цементно-песчаных растворов в полуадиабатических условиях в качестве параметров непрерывного мониторинга. Отношения параметров влияния добавок к параметрам твердения контрольных образцов есть критерии эффективности добавок.

**Кинетические схемы влияния добавок на твердение цементных систем.** Основа проведения температурно-временного мониторинга (ТВМ) – кинетические схемы влияния добавок на ранних стадиях твердения цементных систем. В [4] обосновано 27 вариантов, в т.ч. 3 основные и 24 дополнительные схемы влияния, базирующиеся на калориметрической информации (рис. 1).

Каждый из 27 вариантов отличается значениями выделенных характеристик ( $\tau_i$ ,  $\Delta t_{\max}$ ,  $t\tau_n$ ) и количественно характеризует любую основную (простую) – “ускорение” (I), “нейтральное действие” (II), “замедление” твердения (III) – или дополнительную (комбинированную) кинетическую схему влияния типа: “ускорение–замедление”, “замедление–нейтральное действие”. Кинетические схемы приближают к количественной оценке влияния добавок и их степени совместимости с цементами [4, 5, 6] в конкретных технологиях бетона (рис. 2).

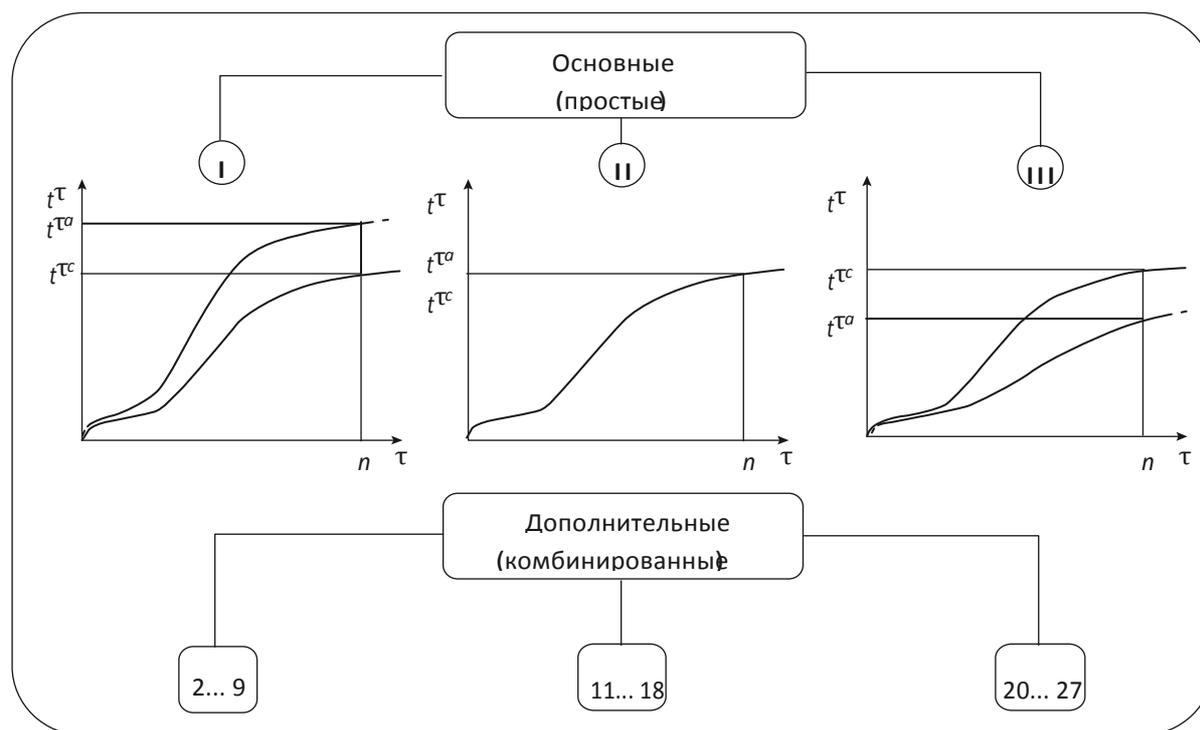


Рисунок 1 – Кинетические схемы влияния добавок

Каждая из представленных на рис. 1 схем – основные (а) и (б) или комбинированная (в) – адекватна соответствующему режиму твердения цементных систем.

В качестве объекта калориметрического исследования твердения цементосодержащих систем в присутствии пластифицирующих добавок – ПАВ различ-

ной эффективности – приняты поликарбоксилатный суперпластификатор (СП) и лигносульфонат технический (ЛСТ). Исследования выполнены на цементе СЕМ II/B-S 32,5 по EN 197-1. Минеральный состав цемента:  $C_3S$  – 57,9 %,  $C_2S$  – 15,7 %,  $C_3F$  – 6,4 %,  $C_4AF$  – 12,5 %,  $SO_3$  – 1,95 %.

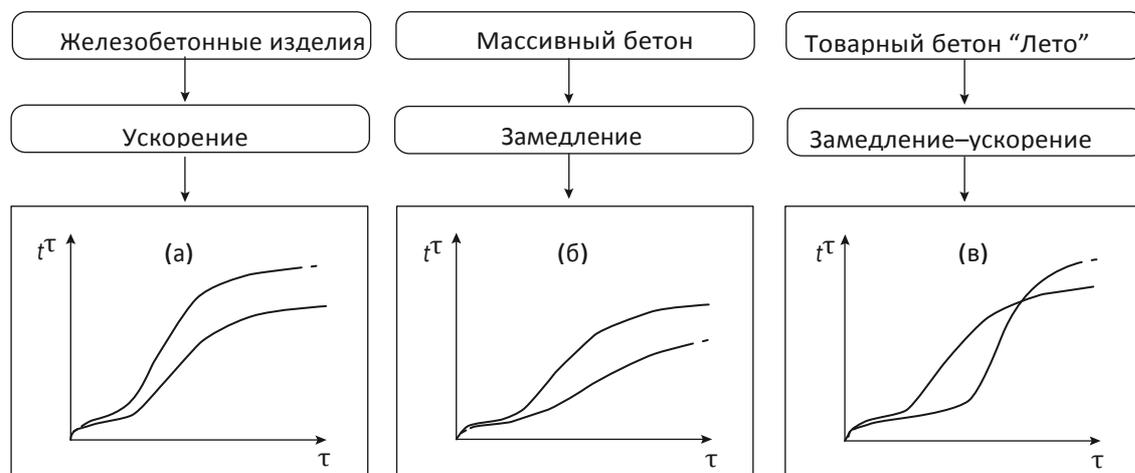


Рисунок 2 – Температурно-временные кинетические схемы технологий бетона

Эксперименты проведены методом полуадиабатической калориметрии на цементно-песчаных растворах состава 1 : 1 и В : Ц = 0.4. Концентрация добавок 0.25–1% от массы цемента. Температура 20°C.

Результаты экспериментов подтвердили ожидаемые закономерности влияния этого распространенного типа добавок на температурно-временные показатели процессов твердения (рис. 3).

За счет различий в механизмах действия ПАВ – электростатическое (ЛСТ) и электростатически-стерическое (СП) отталкивание, судя по зарегистрированным показателям  $t = f(\tau)$  и  $t\tau = f(\tau)$ , эффективность влияния СП выше, чем у ЛСТ. Тормозящее действие пластификатора с ростом концентрации более ощутимо сказывается на продолжительности индукционного периода. Однопроцентное содержание ЛСТ практически останавливает гидратацию. Это можно объяснить наличием в составе ЛСТ сахаров, которые, как известно, действуют как замедлитель твердения. При малой концентрации ПАВ (0.25%) на зависимостях  $t\tau = f(\tau)$  наблюдается для обеих добавок опережение темпа твердения – через 24 ч у СП и 40 ч у ЛСТ. Результаты, приведенные на рис. 3, – пример традиционной, описательной оценки влияния добавок на процессы твердения по данным калориметрии.

**Функционально-кинетический анализ (ФКА) влияния добавок на твердение цементных систем.** Методология ФКА предусматривает его поэтапное проведение по специальной компьютерной программе. Сначала выбор схем эффективного влияния добавок, адекватных конкретным задачам технологии бетона. Затем вычисляются параметры и критерии эффективности, строится экспериментальная кинетическая схема. Принципиальным является определение вектора и уровня влияния, т.е. оценка степени функциональности добавки с учетом технологической специфики.

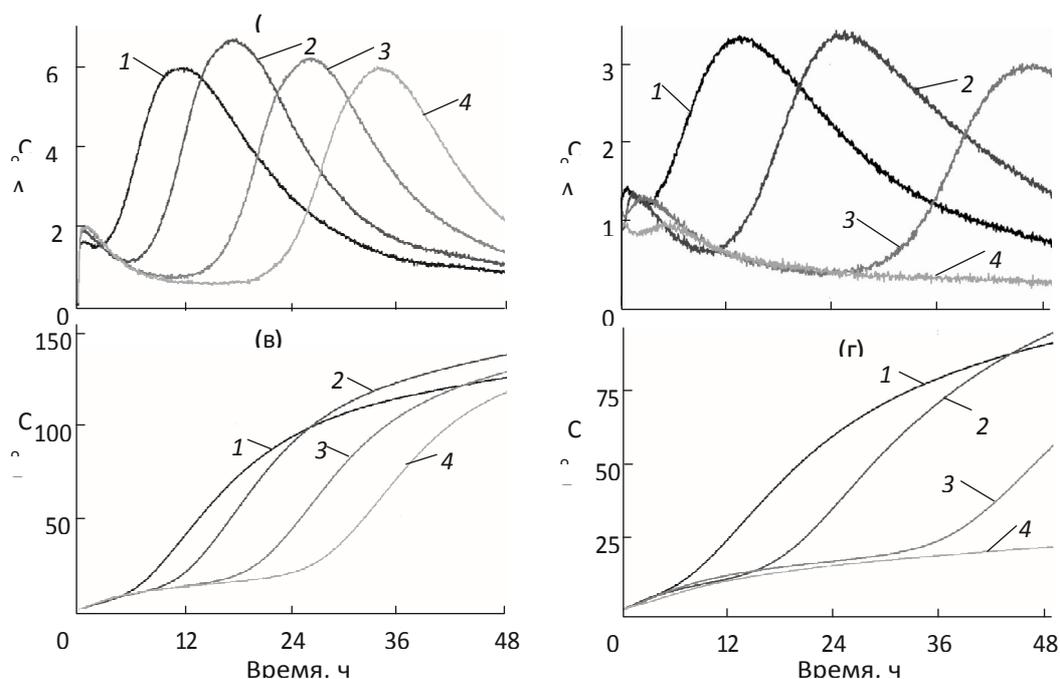


Рисунок 3 – Температурно-временные зависимости твердения цементных растворов с добавками: 1 – контрольный; 2, 3 и 4 – 0.25, 0.5 и 1% СП (а, в) и ЛСТ (б, г)

Заключительный этап ФКА – прогнозная рекомендация рецептурного решения. Результативность методологии ФКА рассмотрена применительно к технологиям летнего товарного (summer ready mix concrete) и массивного (mass concrete) бетонов (рис. 4). Функция добавки в первом случае сводится к обеспечению длительной сохранности реологических свойств бетонной смеси за счет начального замедления гидратации с последующим ускоренным темпом набора прочности бетоном. Кинетическая схема действия добавки СП “замедление–ускорение” адекватна специфике данной технологии бетона. Особенность твердения массивного бетона заключается в возможности негативного развития термонапряженного состояния бетонируемой конструкции за счет накопления экзотермии твердеющего цемента. Замедление гидратации по соответствующей кинетической схеме – основная функциональная роль добавки ЛСТ.

Данные, приведенные на рис. 4, подтвердили результативность ФКА. Обе добавки, о чем свидетельствуют значения вычисленных критериев, действуют эффективно в индукционном периоде ранних стадий твердения. Кинетические схемы эффективного действия добавок адекватны экспериментальным схемам с высоким уровнем влияния. Таким образом ФКА позволяет оптимизировать рецептурное решение по дозировке добавок. Позитивные результаты ФКА не исключают необходимость проведения комплекса физико-механических и технологических испытаний в соответствии с действующими нормативными документами. Реализуется ФКА влияния добавок в рамках информационной системы температурно-временного мониторинга твердения цементных систем [6].

**Заключение.** С физико-химических и технологических позиций обоснована и решена задача функционально-кинетического анализа влияния добавок методом температурно-временного мониторинга процессов твердения цементов и цементных систем.

|                            |         |        |                             |                             |                 |            |
|----------------------------|---------|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|
| Товарный бетон “Лето”      |         |        | Технология                  | Массивный бетон             |                 |            |
| Замедление–ускорение       |         |        | Тип влияния                 | Замедление                  |                 |            |
|                            |         |        | Схема эффективно-го влияния |                             |                 |            |
| СЕМ II/B-S 32.5            |         |        |                             | Цемент                      | СЕМ II/B-S 32.5 |            |
| Поликарбоксилатный СП      |         |        | Добавка                     | Пластификатор ЛСТ           |                 |            |
| 0.25                       | 0.5     | 1      | Концентрация, %             | 0.25                        | 0.5             | 1          |
|                            |         |        | Критерии эффектив-ности     |                             |                 |            |
|                            |         |        |                             | Схема влияния (эксперимент) |                 |            |
| Высокий                    | Средний | Низкий | Уровень влияния             | Низкий                      | Высокий         | Негативный |
| Концентрация добавки 0.25% |         |        | Рекомендация                | Концентрация добавки 0.5%   |                 |            |

Рисунок 4 – Функционально-кинетический анализ влияния пластифицирующих добавок на твердение цементного раствора

Литература. 1. Spiratos N. et al. Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice. Quebec. 2006. 322 p. 2. Cheung J. et al. Impact of Admixtures on the Hydration Kinetics of Portland Cement // Cem. Concr. Res. 2011. V. 41. P. 1289–1309. 3. Коровкин М. О., Калашников В. И., Ерошкина Н. О. Эффективность суперпластификаторов и методология её оценки. - Пенза: ПГУАС, 2012.-144с. 4. UsheroV-Marshak A., Zlatkovskyy O., Ciak M. Estimation of Influence of New Generation Admixtures of Early Hydration of Cements // Intern. Conf. on Durability of High-Performance concrete “Conlife”. Freiburg, 2004. P. 63–69. 5. Зоткин А. Г. Бетоны с эффективными добавками.-М.: "Инфра-Инженерия, 2014.-160 с. 6. UsheroV-Marshak A.V., Kabus A.V. Calorimetric Monitoring of Early Hardening of Cement in the Presence of Admixtures // Neorgan. Mater. 2013. V. 49. № 4. P. 449–452.