

Эдуард Иванович БАТЯНОВСКИЙ, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой "Технология бетона и строительные материалы" Белорусского национального технического университета

Наталья Сергеевна ГУРИНЕНКО, аспирант, старший преподаватель кафедры "Технология бетона и строительные материалы" Белорусского национального технического университета

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМ УСКОРИТЕЛЕМ ТВЕРДЕНИЯ

PHYSICOTECHNICAL AND STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF THE CEMENT STONE WITH MULTICOMPONENT ACCELERATOR OF HARDENING

В статье приведены результаты исследований влияния на свойства цемента и цементного камня разрабатываемой отечественной многокомпонентной добавки ускорителя твердения цементного бетона повышенной эффективности. Оценено ее воздействие на процессы схватывания и твердения цемента, кинетику роста прочности и структурно-морфологические особенности твердеющего цементного камня.

In article material results of researches of influence on properties of cement and a cement stone of a developed domestic multicomponent additive of the accelerator hardening cement concrete of the raised efficiency are resulted. Its influence on processes of setting and hardening cement, kinetics growth of durability and structural-morphological features of a hardening cement stone is estimated.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы снижения энергетических затрат на ускорение твердения бетона при заводском производстве сборных бетонных и железобетонных изделий и возведении (устройстве) монолитных конструкций обеспечивает грамотное применение химических добавок соответствующей группы [1, 2], в которую входят в основном соли сульфатов, хлоридов и нитратов. В частности, в заводских технологиях энергозатраты на прогрев бетона с ускорителем твердения (с задачей обеспечения не менее 70 % прочности бетона от проектной) в различных условиях составляют 0,05–0,10 Гкал/м³, а в монолитном строительстве, например с использованием электродного прогрева бетона 125 000–250 000 кДж — 0,03–0,06 Гкал/м³ [3, 4], при рациональном сочетании технологических приемов, инженерного обеспечения и введения в бетон до 1 % от массы цемента (далее — МЦ) добавки сульфата натрия Na₂SO₄.

Необходимо отметить, что использование солей-нитратов (Са(NO₃)₂, НКК и пр.) ограничено возможным воздействием их на термоупрочненную арматуру и сталь группы "В", а соли-хлориды с введением в действие на территории Беларуси общеевропейских норм (СТБ EN 206-1-2009) запрещены к применению не только в железобетоне, но и в бетонных конструкциях с "заделанным металлом", т. е. при наличии анкеров, фиксаторов, закладных деталей и пр.

В этой связи сохраняется интерес к использованию солей-сульфатов, в частности упоминавшейся Na₂SO₄, а также тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ и других веществ и их комплексов, теоретические аспекты влияния которых на процесс твердения цемента детально исследованы в 60–80-е годы XX века [5–13]. Очевидным следствием этих исследований является то, что добавки-электролиты ускоряющей группы проявляют эффективность в дозировке до 1,0 %–3,0 %, но не менее 0,5 % от МЦ. То есть в дозировке, которую не могут обеспечить широко представленные на современном

рынке Беларуси пластифицирующие добавки с ускоряющим эффектом различных фирм. Кроме того, далеко не для всех технологий изготовления сборных изделий и устройства монолитных конструкций необходимо введение в бетон пластификаторов, особенно с учетом их замедляющего твердение (рост прочности) бетона действия и значительной стоимости качественных добавок этой группы.

В связи с изложенным выше представляет практический и научный интерес разработка отечественной добавки в бетон с повышенным эффектом ускоряющего действия. В статье представлен материал по результатам разработки поликомпонентной добавки ускорителя твердения бетона в части ее влияния на свойства цементного камня. Базовое вещество разрабатываемой добавки — сульфат натрия (Na₂SO₄), действие которого усилено введением вещества "А". Авторы приносят извинения за кодирование этого вещества в связи с подготовкой в настоящее время заявки на патент Беларуси.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Общая методика исследований эффективности разрабатываемой добавки, состоящей из двух дополняющих компонентов неорганического происхождения, включала оценку их совместимости, растворимости в воде и сохранности растворов различной концентрации в зависимости от температуры, а при установлении этих характеристик влияния соотношения компонентов на твердение цемента. В частности, в сравнительном варианте с исходным твердеющим цементным камнем (образцы размером 20x20x20 мм), приготовленном из цементного теста нормальной густоты, оценивали кинетику роста и прочность в проектном возрасте образцов без добавок, с добавкой Na₂SO₄ 0,5 %–1,0 % от МЦ и с поликомпонентной добавкой, включающей Na₂SO₄ от 0,5 % до 1,0 % и дополнительный компонент ("А", "Б" или "В") с дозировкой, соответствовавшей 0,15 %–0,50 % в пере-

счете на МЦ по сухому веществу. Общее количество вводимой в цементное тесто ($B/C = \text{const}$, за исключением опытов по оценке возможности его снижения за счет незначительного пластифицирующего эффекта) добавки в экспериментах составляло 0,75 %–1,50 % по МЦ. На этой стадии экспериментов образцы цементного камня твердели до распалубки в условиях гидроизоляции (герметично укрыты полиэтиленовой пленкой) в течение 24 ч, а до момента испытаний — в стандартизированных нормально-влажностных условиях ($\varphi \geq 95$ %, $t = (20 \pm 2)$ °С). Образцы изготавливали в многоячеековых формах (по 18 штук), уплотняя цементное тесто на встряхивающем столике (25 раз). Особенности методик отдельных экспериментов приведены в соответствующих разделах статьи.

После первоначального определения оптимального соотношения компонентов в добавке, в частности при установлении базового содержания в ней сульфата натрия (соответствует 0,5 % от МЦ), были осуществлены эксперименты и исследования возможных структурно-морфологических изменений в цементном камне с поликомпонентной добавкой при различном количестве дополняющего вещества. Оценено (на пробах цементного камня после определения его прочности) количество химически связанной цементом воды, его поведение при термическом (до 1000 °С) разложении и изменении в формирующихся новообразованиях путем рентгенофазового анализа проб-аналогов (все — при прочих равных условиях). Результаты исследований и их анализ представлены далее.

Характеристики материалов. В исследованиях был использован портландцемент М500-ДО ОАО "Красносельстройматериалы" (примерный минералогический состав: $C_3S \sim 58,44$ %; $C_2S \sim 18,90$ %; $C_3A \sim 5,57$ %; $C_4AF \sim 13,03$ %); активность $R_u = 49,2$ МПа; нормальная плотность 24,75 %; сроки схватывания: начало — 120 мин, конец — 266 мин. Вода (питьевая) для затворения и последующего твердения (отдельных серий образцов) — по ГОСТ 2874-82. Сульфат натрия ($Na_2SO_4 \cdot CH$) кристаллизационный — по ГОСТ 21458-75 (производители — Могилевский и Светлогорский химические комбинаты).

Дополняющий компонент добавки "А" относится к группе стандартизованных химических веществ, разрешенных к применению в бетоне в качестве уплотняющих структуру добавок. Отобран по результатам сравнительных испытаний ряда добавок этой группы на эффективность в цементном камне по критерию роста прочности в нормальных условиях и при прогреве в диапазоне температур 30 °С–80 °С.

ГИПОТЕЗА И КОНЦЕПЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рабочая гипотеза исследований, результаты которых частично отражены в статье, заключалась в предположении большей эффективности воздействия на твердеющий цемент (цементный камень, бетон) сочетания эффектов от добавки-ускорителя твердения и добавляемого к ней вещества, уплотняющих структуру цементного камня в бетоне, что в совокупности сопровождалось бы повышением темпа роста прочности цементного камня (и бетона).

Данная гипотеза нашла свое подтверждение в полученных и частично представленных далее результатах экспериментов. Она базируется на исходной посылке авторов статьи, что механизм воздействия химических

добавок-ускорителей твердения на процессы гидратации, схватывания и твердения цемента представляет собой комплексное физико-химическое явление, в результате которого возрастает темп и сокращается время перехода цементного теста из вязко-пластичного в камневидное состояние, повышаются плотность и прочность цементного камня и бетона в целом [13]. Воззрения авторов широко известных исследований [5–12] при попытке аргументировать одно из проявлений этой совокупности возможных воздействий, например эффект пептизации (физико-химического диспергирования флоккул цемента) или связывание $Ca(OH)_2$, с эффектом ускорения растворения C_3S и C_2S , или реакции с алюминатами и ферритами с образованием сложных солей соединений при повышении плотности, прочности и стойкости к воздействиям структуры цементного камня и других, то есть отдельно взятых вариантов физико-химического воздействия вещества добавки-ускорителя на кинетику взаимодействия твердеющего цемента с водой, представляются авторам не продуктивными. Более рациональны представления о влиянии добавок-ускорителей твердения как о комплексном процессе, в котором сочетается множество форм воздействия. При этом преобладающий эффект связан со свойствами химического вещества конкретной добавки, что, по существу, показано в работах [7, 8] и других исследователей [10, 13]. Общая схема действия добавок-ускорителей твердения, по мнению авторов, связана со временем развития реакций в системе "цемент — вода" и может характеризоваться определенными стадиями.

Поскольку такие добавки являются электролитами, то в водной среде они образуют истинные растворы, распадаясь на составляющие ионы. На начальной стадии процесса ионы вещества добавки, обладающие значительным энергетическим потенциалом, способны проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды, собственного энергетического поля, присутствие таких ионов приводит к росту сил, обеспечивающих проявление эффекта пептизации цементных флоккул с вскрытием и обводнением дополнительных реакционноспособных поверхностей вяжущего и следствиями: в виде перераспределения воды в системе "цемент — вода" с образованием более тонких сольватных оболочек и уплотнением коагуляционной структуры цементного теста (геля), увеличения количества формирующихся новообразований, что в итоге сопровождается ростом плотности и прочности цементного камня.

Одновременно с этими явлениями находящиеся в воде затворения ионы вещества добавки способствуют росту сил, обеспечивающих развитие во времени гидролиза и гидратации клинкерных минералов с повышением интенсивности протекания этого процесса (как за счет повышения растворяющей способности молекул воды, включающей ионы растворенной добавки, так и из-за связывания ею $Ca(OH)_2$ и ускорения гидролиза минералов C_3S и C_2S) и ускорения процесса заполнения сольватных оболочек продуктами распада цемента и гидратными новообразованиями.

Постепенно развитие указанных явлений создает необходимые условия для протекания в водной среде реакций между веществом добавки и продуктами гидролиза и гидратации цемента. В результате имеет место явление частичного связывания веществом добавки

продуктов гидратации цемента: гидроокиси кальция, гидроалюминатов и гидроферритов, что, с одной стороны, также ускоряет процессы гидролиза и гидратации цемента, а с другой, способствует интенсивному увеличению как количества новообразований в виде классических кристаллогидратных фаз клинкерных минералов, так и продуктов взаимодействия ряда из них с веществом добавки.

При этом рационально представить, что стадийность в развитии указанных вариантов воздействия вещества химической добавки на реакции цемента с водой весьма условна. Учитывая спонтанность развития и протекания процессов гидролиза (гидратации) цемента очевидна возможность одновременного проявления всех отмеченных аспектов влияния добавки на их развитие во времени. Вместе с тем можно предположить, что эффективность явлений пептизации цементных флокулов и повышения растворимости клинкерных минералов в наибольшей мере будет относиться и в большей мере проявляться в начальный период твердения цемента (бетона), так как они подготавливают условия для развития реакций с образованием новых фаз.

Изложенная концепция положена в основу выполненных исследований, результаты которых применительно к физико-техническим свойствам цемента и структурно-морфологическим особенностям цементного камня приведены далее.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Нормальная плотность. Данный показатель цемента характеризует водопотребность вяжущего, влияющую на водопотребность бетонных (растворных) смесей при обеспечении требуемой по условиям формирования консистенции (удобоукладываемости). Его величина зависит от минералогического и вещественного составов цемента, тонкости помола вяжущего, а снижение нормальной плотности вяжущего способствует росту плотности и качественных характеристик цементного камня и бетона.

Из данных табл. 1, полученных на примере ПЦ 500-Д0 Красносельского завода (практически аналогичных для цементов других отечественных заводов), следует, что двухкомпонентная добавка из веществ — "истинных" электролитов, распадающихся в водной среде на ионы, — малозаметно (на 1,0 %–1,5 %) снижает водопотребность вяжущего. Следует отметить, что в растворных и бетонных смесях, уплотняемых вибрированием, этот эффект более значителен ($\geq 3,0$ %). Выявлено, что для двухкомпонентной добавки он соответствует нормативному [2] для добавок групп, ускоряющих твердение, т. е. без изменения расхода воды бетонная смесь по подвижности переходит в марку П2 от исходной П1. Этот квазипластифицирующий эффект связан с повышенным водоотделением, проявляющимся при механических воздействиях на бетонную (растворную) смесь из-за частичной блокировки ионами растворенного вещества потенциала поверхности твердой фазы (цемента, зерен заполнителей, пылевидных частиц) и уменьшения количества связываемой жидкости, что приводит к кратковременному разжижению смеси за счет высвобождения части воды затворения из внешних слоев сольватных оболочек частиц твердой фазы. С учетом далее показанного влияния разрабатываемой добавки

на схватывание цемента эффект пластификации целесообразно учитывать в случаях использования бетонных смесей с коротким периодом времени до формирования изделий и особенно при использовании жестких смесей в технологиях с немедленной (частичной или полной) распалубкой изделий.

Сроки схватывания. Для заводских технологий изготовления бетонных и железобетонных изделий сокращение срока начала схватывания (но в пределах времени, необходимого для качественного формирования изделий) способствует сокращению времени предварительной выдержки и цикла твердения бетона в целом. Такой вариант приемлем также и для монолитного строительства в случае приобъектного приготовления бетона. При необходимости транспортировать бетон на значительное расстояние возможная потеря подвижности смеси и схватывание бетона представляют собой требующую разрешения проблему.

Влияние добавки сульфата натрия на сроки схватывания цементов отечественных заводов разных марок (активности) и групп эффективности при пропаривании исследовано в [3, 4]. Согласно приведенным в них данным, добавка, способствуя интенсификации процессов гидролиза-гидратации цемента, вызывает сокращение сроков схватывания. Этот эффект действия добавки в большей мере проявляется с ростом активности вяжущего. Так, при дозировках СН 0,5 %–1,0 % от МЦ время начала схватывания вяжущего 1-й группы эффективности марок М400 и М500 сократилось (от его значения для цементного теста нормальной густоты без добавки СН) на 9 %–12 % и 20 %–25 % соответственно; для цементов 2-й и 3-й групп эффективности — на 12 %–16 % и 4 %–6 % соответственно. Следует отметить, что влияние добавки СН на срок начала схватывания цемента вполне предсказуемо, а его сокращение при дозировке СН 0,5 %–1,0 % от МЦ, в целом составляющее 10 %–25 %, может быть учтено, в том числе и в варианте введения соответствующего поправочного коэффициента при его оценке.

В табл. 2 показано влияние на сроки схватывания цемента разрабатываемой добавки, которые определены на цементном тесте нормальной густоты в соответствии с СТБ ЕН 196-3-2007 (ГОСТ 310.3-76). Из данных, полученных для портландцемента марки М500-Д0 1-й группы эффективности при пропаривании (соответствует классу СЕМ I 42,5R), следует, что двухкомпонентный ускоритель твердения в целом сокращает срок начала схватывания в большей степени, чем монодобавка сульфата натрия (при прочих равных условиях). Так, по данным [3, 4], сокращение срока начала схватывания для исследованного вяжущего достигло примерно 25 %, а в рассматриваемом случае (при рациональной дозировке

Табл. 1. Изменение нормальной густоты

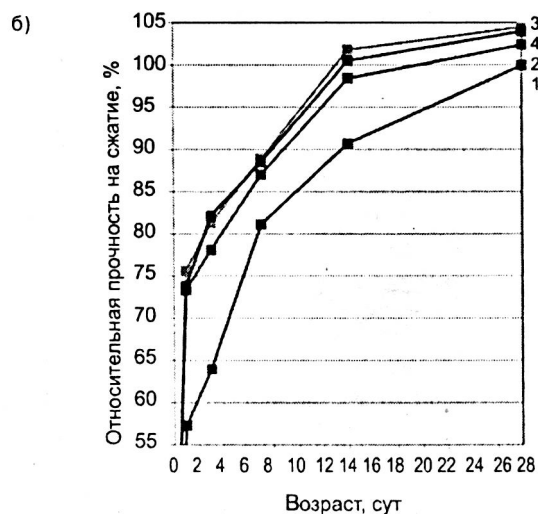
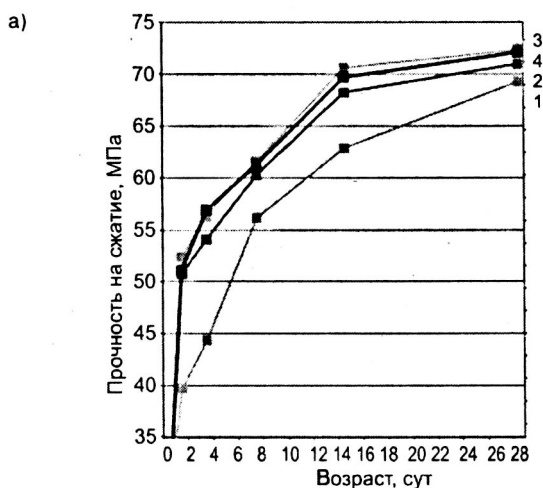
Номер состава	Вид добавки и ее количество, % от МЦ	Количество воды для теста (НГ), г	ΔV , %	$K_{нп}$, доли ед.
1	Без добавки	99,0	100,0	0,2475
2	1,0 % СН	97,5	98,5	0,2437
3	0,5 % СН	98,0	99,0	0,2450
4	0,5 % СН + 0,125 % А	98,0	99,0	0,2450
5	0,5 % СН + 0,25 % А	98,0	99,0	0,2450
6	0,5 % СН + 0,5 % А	97,5	98,5	0,2437

Табл. 2. Изменение сроков схватывания цемента

Номер состава	Состав цементного теста (вид добавки и ее количество от массы цемента)	Начало схватывания		Конец схватывания	
		ч; мин	%	ч; мин	%
1	Без добавки	200	100,0	426	100,0
2	0,5 % СН	135	79,2	340	82,7
3	0,5 % СН + 0,125 % А	133	77,5	338	82,0
4	0,5 % СН + 0,25 % А	125	70,8	330	78,9
5	0,5 % СН + 0,5 % А	120	66,7	328	78,2

уплотняющего структуру компонента $\leq 0,25$ % от МЦ) составило примерно 30 %. Вместе с тем сокращение срока начала схватывания с 2,0 до примерно 1,5 ч не является критическим и соответствует требованиям стандарта к вяжущему общестроительного назначения.

Прочность цементного камня. Прочность на сжатие цементного камня определяли на сериях (не менее шести образцов в каждом единичном испытании) образцов (20x20x20 мм), изготовленных по ранее приведенной методике и твердевших в воде (первые сутки — в нормально-влажностных условиях (НВУ)) либо в НВУ, а также подвергавшихся кратковременному (за 2 ч) разогреву-пропариванию (нагрев в форме над водой в кипятельном бачке) до температуры 30 °С–50 °С



№ 1 — без добавки; № 2 — 1,0 % СН;
№ 3 — 0,5 % СН + 0,25 % А; № 4 — 0,5 % СН + 0,5 % А

Рис. 1. Тенденция роста прочности цементного камня:
а — на сжатие, в МПа;
б — то же, в %

с последующим остыванием в бачке (изолирован пенополистиролом) до 24 ч от момента испытаний и (после распалубки) до момента испытаний — в НВУ.

На рис. 1а приведены данные в виде графических зависимостей роста прочности на сжатие в МПа, а на рис. 1б — относительной прочности (выраженной в % от принятой за 100 % прочности образцов без добавок в возрасте 28 сут) образцов цементного камня, подвергшихся кратковременному начальному пароразогреву ($t \sim 35$ °С) при твердении 24 ч в тепловом устройстве, а затем твердевших в НВУ. То есть в варианте, близком к условиям твердения контрольных образцов при заводских технологиях производства изделий.

Из экспериментальных данных очевиден эффект роста прочности цементного камня с введением в цементное тесто как монодобавки сульфата натрия (1 % от МЦ, график № 2), так и в случаях введения комплексного ускоряюще-уплотняющего вещества. В последнем случае больший прирост прочности достигается меньшей дозировкой комплексной добавки (0,75 % от МЦ, график № 3), что свидетельствует об ее эффективности. Следует отметить, что оптимальное соотношение этих веществ в открытой печати будет приведено несколько позже, в связи с подачей заявки на патент Беларуси.

Для выявления причинно-следственной связи установленного роста прочности цементного камня с применением указанных добавок из материала образцов были отобраны пробы-аналоги, на которых были комплексно выполнены эксперименты по оценке вызываемых ими изменений в количестве химически связанной воды цементом (степенью его гидратации), поведению проб при термическом разложении (дериватографический анализ) и изменений в структурно-морфологическом составе проб-аналогов с помощью рентгенофазового анализа. Все приведенные далее результаты исследований получены на пробах образцов, твердевших до 28 сут в НВУ.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Химически связанная вода. Одна из важнейших характеристик твердеющего цементного камня и бетона — степень гидратации цемента, представляющая собой отношение массы цемента, вступившего в химические процессы, к массе исходного вяжущего. Ее определяют, применяя разнообразные методы: химический, микроскопический, рентгеноструктурный, дифференциально-термический анализы и более доступный метод прокаливания проб. В экспериментах была применена последняя из перечисленных методик для оценки степени гидратации по количеству химически связанной воды (w_{xc}) с использованием прокаливания проб в муфельной печи при последующем взвешивании ($m_{прок}$) предварительно измельченной (просеяна через сито с размером ячеек 80 мкм) и высушенной при температуре 105 °С до постоянной массы навески порошка цементного камня (m_{105}):

$$w_{xc} = [(m_{105} - m_{прок}) / m_{прок}] \cdot 100, \%$$

Температура, при которой традиционно прокаливают пробы цементного камня, по различным данным составляет от 600 °С до 900 °С; в проводимых авторами опытах была принята температура прокаливания 700 °С при времени прокаливания 4 ч.

Степень гидратации вяжущего определяли по количеству химически связанной воды из зависимости:

Табл. 3. Результаты определения степени гидратации цемента

Номер пробы	Состав пробы	m_{100}	$m_{прок}$	$w_{кс}$	w_0	α	$\alpha_{ср}$
1	Без добавки	3,07	2,75	0,1164	0,227	51,26	51,28
2		3,72	3,33	0,1171		51,59	
1	0,5 % СН + 0,5 % СА	1,58	1,37	0,1530		67,52	69,16
2		1,30	1,12	0,1607		70,80	
1	0,5 % СН + 0,25 % СА	1,21	1,04	0,1630		72,00	70,92
2		0,95	0,82	0,1585		69,84	

$\alpha = w_{кс}/w_0 \cdot 100$, %, где w_0 — количество воды, которое связывается при полной гидратации вяжущего и которое принято равным 22,7 % или приблизительно 23,0 % от массы вяжущего [12]. В табл. 3 приведены результаты испытаний проб образцов (в возрасте 28 сут) цементного камня без добавок и содержащего добавки СН и СА. Очевидно влияние последних, отражающееся в росте количества химически связанной воды (ХСВ) и степени гидратации вяжущего. Необходимо отметить, что абсолютные значения как количества химически связанной цементом воды, так и степени его гидратации зависят от условий проведения эксперимента и множества влияющих факторов (свойств вяжущего, условий приготовления цементного теста и формования образцов, влажности и времени их твердения и т. д.). В данном случае существенно относительное увеличение количества ХСВ и степени гидратации цемента под влиянием вещества добавки при прочих равных условиях. Следствием этого явилось формирование более плотной и организованной структуры цементного камня, что послужило базой для ранее установленного роста его прочности.

Пробы указанных в табл. 3 составов были подвергнуты испытаниям термическим разложением и рентгенофазовому анализу.

Результаты детермического анализа. Возможные фазово-структурные изменения затвердевшего цементного камня исследовали в сравнительном варианте: испытывали пробы на чистом цементе (М500-Д0), сопоставляя с данными проб, содержащих добавку,

с помощью методов детермического и рентгеноструктурного (рентгенофазового) анализов.

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществили с помощью прибора-дериватографа ("Дериватограф Q-1500Д"), который позволяет прокалывать пробы в диапазоне температур 0 °С–1000 °С (график "Т", рис. 2 и 3), равномерно поднимая их во времени.

Под воздействием постоянно возрастающей температуры начинает проявляться сущность химического строения испытуемого вещества в виде развития химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в составляющих испытуемый материал химических соединениях, или, в случае многокомпонентных систем, — между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие теплоэффекты обнаруживаются и фиксируются методом дифференциального термического анализа в виде графика "ДТА" на дериватограмме. В частности, для рассматриваемого случая — это эндокринные эффекты снижения температуры (и одновременно снижение массы проб — график "ТГ") из-за испарения воды в диапазонах температур: ≥ 110 °С (удаляется структурированная адсорбционно связанная микропорами жидкость); ≥ 380 °С (температурная область разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и ≥ 650 °С (разложение гидрокристаллических новообразований, основных носителей прочности цементного камня).

Из сопоставления графиков "ДТА" очевидны общие закономерности их изменения для цементного камня во всех случаях, что свидетельствует об отсутствии дополнительных веществ, существенно изменяющих морфологию новообразований. Вместе с тем установлено, что пик эндокринного эффекта при разложении кристалло-

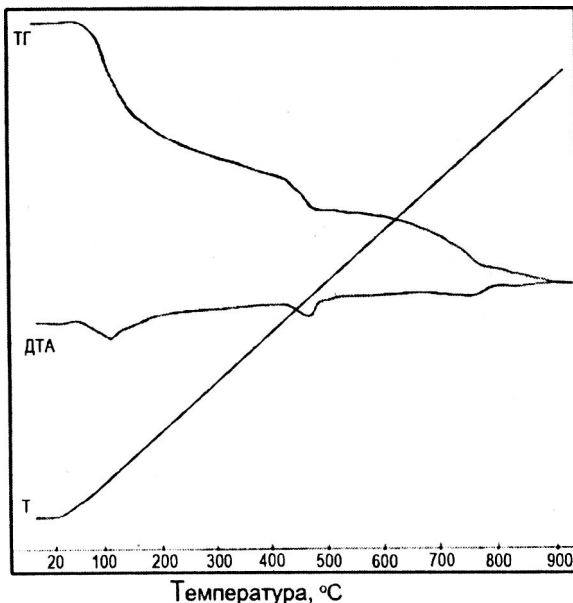


Рис. 2. Дериватограмма пробы чистого цементного камня (контрольная)

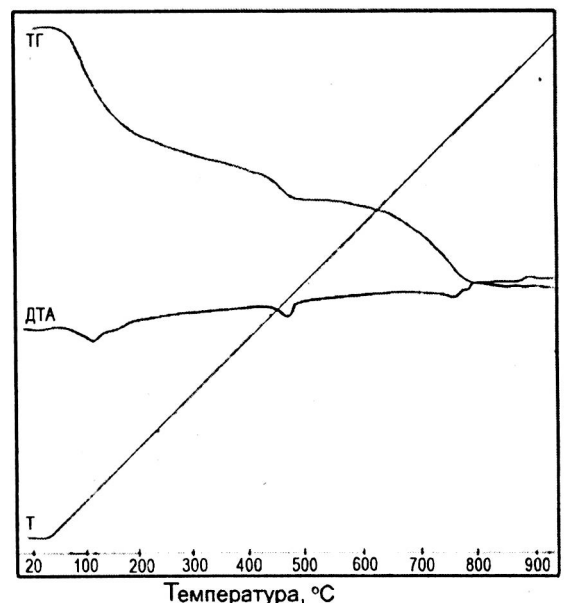


Рис. 3. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % СН + 0,25 % А от массы цемента

гидратов в пробах с добавками смещается в сторону меньшей температуры (примерно 720 °С–750 °С), чем у проб чистого цемента (~770 °С). Согласно данным [10], это может свидетельствовать о некотором снижении основности гидросиликатов и соответственно гидратов. Кроме этого, оценка геометрической площади "треугольников" приведенных дериватограмм (без добавки площадь $F_1 \sim 193 \text{ мм}^2$; с добавкой 0,5 % СН + 0,5 % А – $F_2 \sim 210 \text{ мм}^2$ и для 0,5 % СН + 0,25 % А – $F_3 \sim 227,5 \text{ мм}^2$) показала ее рост под влиянием вещества добавки, что свидетельствует о возросшем количестве кристаллогидратных новообразований в соответствующих пробах цементного камня при прочих равных условиях (водоцементное отношение, условия изготовления и твердения). Как следствие, формирование более плотной, мелкокристаллической структуры новообразований цементного камня закономерно [14–18] сопровождается ростом его прочности.

Оценка материала проб-аналогов с помощью рентгенофазового анализа подтвердила данный вывод.

Результаты рентгенофазового анализа. Для оценки влияния вещества добавки на продукты гидратации цемента исследовали контрольные пробы чистого цементного камня (образец № 1), пробы цементного камня, содержащего 0,5 % СН + 0,5 % А от МЦ (образец № 2), и пробы цементного камня, содержащего 0,5 % СН + 0,25 % А от МЦ (образец № 3), полученные при прочих равных условиях в возрасте 1, 7 и 28 сут нормально-влажностного твердения.

Исследования изменений в минералогическом составе вещества цементного камня (с добавками и без) с записью дифрактограмм производили на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-7" при $\text{CuK}\alpha$ -излучении (напряжение на трубке — 30 кВ, сила тока — 15 мА).

Анализ данных, полученных по контрольной пробе и пробам с добавкой, включая дифрактограммы, приведенные на рис. 4а–4в, показал, что в привязке ко времени твердения (1, 7 и 28 сут) во всех пробах закономерно уменьшаются в рентгеновских спектрах дифракционные отражения исходных клинкерных минералов — алита (C_3S), белита ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), трехкальциевого алюмината (C_3A), четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF), как следствие развития процесса взаимодействия цемента с водой. Одновременно нарастает интенсивность отражений портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и этtringита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). В некоторой степени особенностью дифрактограмм проб с добавкой (в большей мере при содержании 0,5 % СН + 0,25 % А) является возросшее отражение этtringита и появление наряду с тоберморитовым гелем C_2SH , низкоосновного $\text{CSH}(\text{II})$, который отсутствует в пробе без добавки. При этом появле-

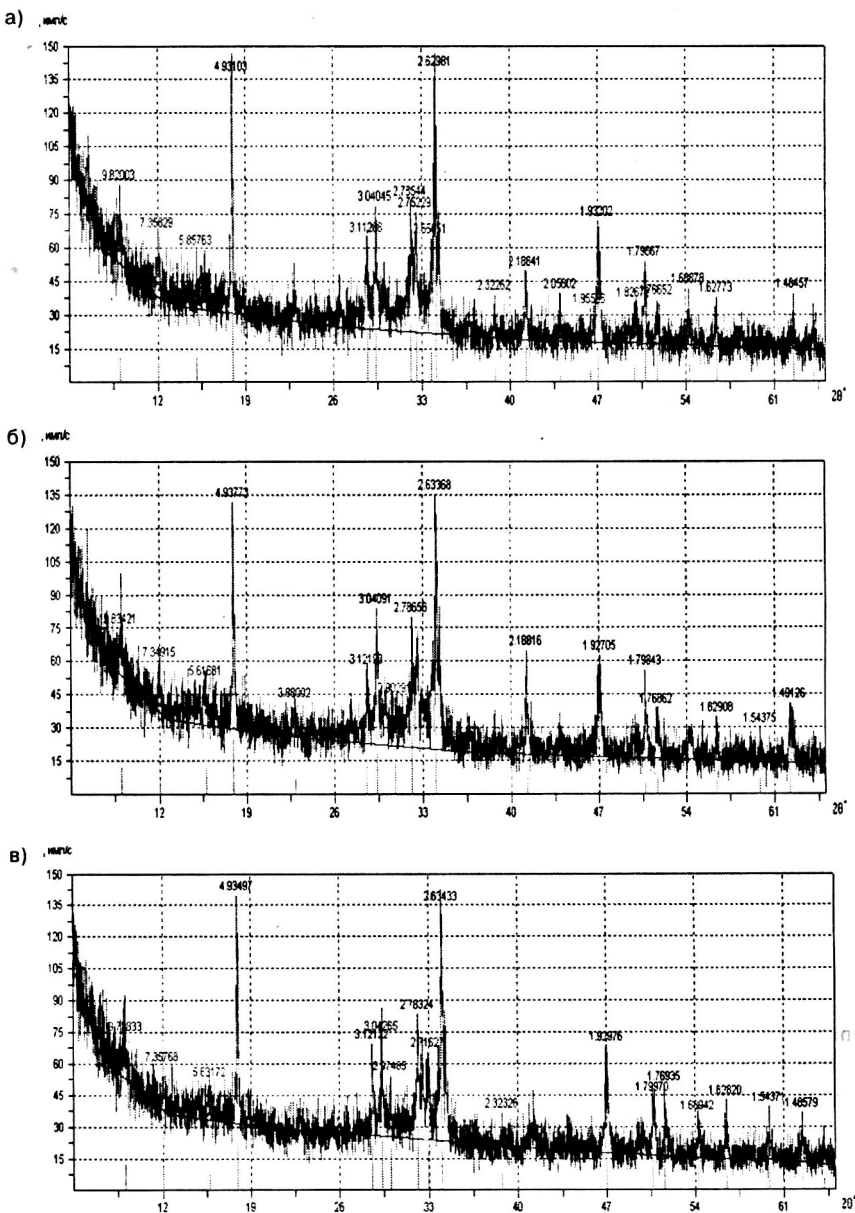


Рис. 4. Дифрактограммы проб № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в)

ние соединений гидросиликатов (C_2SH и $\text{CSH}(\text{II})$) в пробах возраста первых суток характерно только для цементного камня с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % А. Так, эти соединения в исходном цементном камне (без добавки) зафиксированы только в пробах 28-суточного возраста, а при содержании в добавке 0,5 % А — в пробах семи- и 28-суточного возраста. С учетом того обстоятельства, что низкоосновные соединения формируют и гидрокристаллы меньших размеров, что в каменных материалах сопровождается ростом их плотности и прочности, данные рентгенофазового анализа коррелируются с результатами испытаний образцов цементного камня на прочность на сжатие, приведенные на рис. 1. В частности, образцы с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % А (график № 3) характеризовались большей прочностью в сравнении с иными приведенными вариантами состава цементного камня и особенно в начальный период твердения.

Обобщение результатов комплексных экспериментов с оценкой количества химически связываемой цементом воды (степени его гидратации), данных термического разложения проб и их рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод об эффективности

определенного соотношения ускоряющего (СН) и уплотняющего структуру (А) компонентов в разрабатываемой добавке, обеспечивающего наибольший результат. Этот оптимум характеризуется примерным соотношением СН:А ~ 2:1 при общем содержании добавки ~0,75 от МЦ, которое позволяет рационально использовать присущие этим веществам эффекты.

Основу эффективности двухкомпонентной добавки составляют как то, что она способствовала (за счет явления диспергации, усиления гидролиза) повышению степени гидратации цемента, так и образование более дисперсных продуктов гидратации C_3S и C_2S , большего количества этtringита и продуктов взаимодействия с гидроокисью кальция. В совокупности эти явления способствуют становлению более организованной коагуляционной структуры цементного геля, которая затем трансформируется в более плотную структуру цементного камня, обеспечивая ему рост прочности.

В целом результаты исследований подтвердили справедливость рабочей гипотезы о дополняющем влиянии этих добавок и эффективности их сочетания, проявляющегося в росте прочности цементного камня при меньшей суммарной дозировке двухкомпонентной добавки, например, в сравнении с монодобавкой сульфата натрия (следует ожидать и меньшей стоимости, так как вещество "А" — отход производства Гомельского химического комбината).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Результаты экспериментально-теоретических исследований, представленные в статье, свидетельствуют о возможности разработки эффективной отечественной добавки ускорителя твердения в бетон, так как оба компонента выпускаются предприятиями Беларуси. В частности, сульфат натрия — химическими производствами Могилева и Светлогорска, а компонент "А" — Гомеля.
- 2 Подтверждена гипотеза об эффективности сочетания ускоряющего твердение и уплотняющего структуру цементного камня эффектов, в итоге проявляющихся в более интенсивном росте прочности и базирующихся на закономерной связи ее с плотностью структуры.
- 3 Создана основа для развития исследований эффективности разрабатываемой добавки в конструкционном бетоне, а также технологических приемов ее применения, позволяющих снизить энергетические затраты при производстве изделий сборного железобетона и в монолитном строительстве. Кроме этого, возможен ускоренный оборот форм и опалубок, а также стабильное доведение цикла формования изделий на длинных безопалубочных стендовых линиях в пределах 24 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. — Минск: Минстройархитектуры, 1998. — 23 с.
2. Применение добавок в бетоне: Пособие П1-99 к СНиП 3.09.01-85. — Минск: Минстройархитектуры, 2000. — 33 с.
3. Батяновский, Э. И. Регулирование формовочных свойств бетонов и инъекционных растворов сульфатосодержащими добавками / Э. И. Батяновский, Р. Ф. Осос // Строительство. — 2003. — № 3-4. — С. 10-21.
4. Батяновский, Э. И. Эффективность и проблемы энергосберегающих технологий цементного бетона / Э. И. Батяновский, Е. А. Иванова, Р. Ф. Осос // Строительная наука и техника. — 2006. — № 3. — С. 7-17.
5. Кинд, В. В. Об ускорителях схватывания и твердения цемента / В. В. Кинд, Е. В. Лавринович, Р. Е. Литвинова // Цемент. — 1955. — № 3. — С. 11-13.
6. Солнцева, В. А. Добавки в бетон / В. А. Солнцева. — Л.: Лениздат, 1965. — 108 с.
7. Ратинов, В. Б. Химия в строительстве / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванов. — М.: Стройиздат, 1969. — 200 с.
8. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. — М.: Стройиздат, 1989. — 188 с.
9. Довнар, Н. И. Эффективность действия электролитов на физико-механические свойства цементного камня и бетона: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Н. И. Довнар. — Минск, 1983. — 228 л.
10. Чистяков, В. В. Интенсификация твердения бетона / В. В. Чистяков, Ю. М. Дорошенко, И. Г. Грановский. — Киев: Стройиздат, 1988. — 118 с.
11. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. — М.: Стройиздат, 1990. — 400 с.
12. Тейлор, Х. Химия цемента. Пер. с англ. / Х. Тейлор. — М.: Мир, 1996. — 500 с.
13. Батяновский, Э. И. О механизме действия добавок-ускорителей твердения бетона / Э. И. Батяновский // Приложение к Вестнику БрГТУ. Строительство и архитектура. — Брест: БрГТУ, 2004. — С. 11-15.
14. Ахвердов, И. Н. Высокопрочный бетон / И. Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1961. — 163 с.
15. Невилль, А. М. Свойства бетона. Пер. с англ. / А. М. Невилль. — М.: Стройиздат, 1972. — 344 с.
16. Коупленд, Л. Э. Структура и свойства затвердевшего цементного теста / Л. Э. Коупленд, Д. Д. Вербек // Шестой международный конгресс по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1976. — Т. 2. — С. 258-274.
17. Блещик, Н. П. Структурно-механические свойства и реология бетонной смеси и прессвакуумбетона / Н. П. Блещик. — Минск: Наука и техника, 1977. — 230 с.
18. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1981. — 464 с.

Статья поступила в редакцию 12.09.2012.