

УДК 666.972.16

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УТБ И СПБ НА ПРОЦЕССЫ НАБОРА ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТАМИ

Д.И. САФОНЧИК, канд. техн. наук, доц. В.В. БОЗЫЛЕВ
(Полоцкий государственный университет)

Приведены результаты исследований влияния добавок УТБ и СПБ при твердении цементов. Выполнены исследования по изучению формирования структуры модифицированного цементного камня. Показано, что использование добавки УТБ вызывает в начальные сроки твердения ускорение набора прочности на 50 - 70 %. Установлено, что введение добавки СПБ обеспечивает формирование мелкокристаллической структуры, позволяющей получить более плотный и прочный цементный камень.

Возросшие требования к эксплуатационным свойствам бетонов в условиях современного строительного производства ставят задачи совершенствования технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий, обеспечения высоких темпов их производства при низких энергозатратах. Одним из перспективных методов достижения поставленных целей является применение химических добавок - ускорителей твердения и суперпластификаторов, способных в значительной мере влиять на производство бетонных работ, снижать энергозатраты, повышать прочность и долговечность изделий.

Выпускаемые в настоящее время добавки - суперпластификаторы - являются дорогостоящими и в качестве сырья предусматривают применение дефицитного меламина или имеющих высокую стоимость нафталиновых материалов. Примером может служить суперпластификатор С-3, получивший наибольшее распространение в бетоноведческой практике стран СНГ.

В Учреждении образования «Полоцкий государственный университет» разработана и выпускается на Новополоцком заводе БВК пластифицирующая добавка СПС, сырьем для которой служат тяжелые смолы пиролиза - отход производства полиэтилена Новополоцкого ОАО «Полимир» [1]. Однако большое количество сульфата натрия в составе добавки ограничивает область ее применения из-за опасности возникновения сульфатной коррозии бетона, а для обеспечения эффекта пластификации необходим завышенный расход добавки.

На основе пластификатора СПС разработаны добавки направленного действия. При охлаждении раствора пластификатора до температуры 0 - 5 °С происходит выпадение осадка сульфата натрия до остаточного содержания в растворе 10 % Na_2SO_4 . Разделение добавки СПС проводится на кристаллизаторе с отделением жидкой фазы.

Полученный кристаллический осадок получил название «Добавка УТБ ускоритель твердения бетонов и растворов» [2]. Добавка УТБ ускоряет набор прочности бетона в ранние сроки твердения в нормальных условиях и согласно СТБ 1112 относится к добавкам, ускоряющим твердение бетонов [3]. Жидкая фаза, полученная после разделения добавки СПС, получила условное название «Добавка пластифицирующая СПБ для бетонов и растворов» [4]. По своему пластифицирующему эффекту добавка СПБ согласно СТБ 1112 относится к суперпластификаторам [3].

Влияние добавок УТБ и СПБ изучалось на цементном тесте и цементном камне. Подвижность цементного теста с добавками оценивали с использованием мини-конуса НИИЖБ [5]. Прочность цементного камня определяли на образцах-кубах с ребром 20 мм в разные периоды твердения в нормальных условиях. В экспериментах был использован Волковысский цемент ПЦ 500-ДО.

Результаты изучения влияния добавки УТБ на кинетику набора прочности цементным камнем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетика набора прочности цементным камнем с добавкой УТБ

№ состава	Количество добавки УТБ, %	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		
		3	7	28
1	-	25,7	31,6	50,4
2	1,0	38,6	41,1	52,7
3	1,5	44,8	48,9	54,1
4	2,0	45,2	49,3	54,2

Добавка УТБ ускоряет набор прочности цементного камня в возрасте 3-х суток на 50,2; 74,3 и 75,9 % соответственно при вводе 1; 1,5 и 2 % добавки. Область оптимального расхода добавки, обеспечивающего основной прирост прочности, соответствует дозировке 1,5 %.

В составе добавки УТБ до 90 % приходится на долю сульфата натрия. В настоящее время на заводах железобетонных изделий в качестве ускорителя твердения бетонов широко используется бесхлоридная добавка - сульфат натрия. Нормативный документ П1-99 к СНиП 3.09.01 устанавливает предельное количество Na_2SO_4 , равное 1 %; при допустимости образования высолов на поверхности конструкций расход может быть увеличен до 2 % [6].

В опубликованных работах по изучению добавки сульфата натрия область оптимальных дозировок, обеспечивающих максимальный эффект, находится в пределах 2 - 3 % [7 - 9]. Возможность снижения расхода добавки УТБ, характеризующего область оптимума, до 1,5 % объясняется наличием в составе пластифицирующего компонента, который позволяет уменьшить водоцементное отношение, а следовательно, дает возможность получить дополнительное повышение прочности.

Формирование структуры цементного камня с добавкой УТБ определяется влиянием на протекающие процессы сульфата натрия. На начальном этапе введение сульфата натрия в цементные системы приводит к дезагрегации цементных флюкул и интенсификации гидролиза цемента с образованием в системе уплотняющих ее фаз. В результате удаляется воздух, защемленный в межзеренном пространстве агрегированных частиц цемента, более равномерно распределяется жидкость в объеме смеси, повышается темп гидратации клинкерных минералов цемента. При этом ускоряется ионообмен, сопровождающийся образованием увеличивающихся в объеме труднорастворимых соединений, что вызывает дополнительное уплотнение цементного геля. На этой основе образуется более прочная кристаллогидратная структура цементного камня [7-9].

Изучение действия суперпластификатора СПБ на цементные системы проводили в сравнении с действием известного суперпластификатора С-3 (табл. 2).

Таблица 2

Кинетика набора прочности цементным камнем с добавками СПБ и С-3

№ состава	Вид и количество добавки, %		В/Ц	Осадка конуса, см	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут			
	СПБ	С-3			3	7	14	28
1	-	-	0,31	6	26,2	33,2	42,1	49,5
2	0,6	-	0,31	18	29,8	35,3	43,5	50,6
3	0,6	-	0,24	6	33,7	44,1	55,3	61,4
4	-	0,6	0,31	18	28,9	36,4	43,4	51,7
5	-	0,6	0,26	6	34,6	48,4	57,2	63,4

Экспериментальные исследования показали, что характер кинетики набора прочности в присутствии добавки СПБ примерно тот же, что и с добавкой С-3. В возрасте 7 суток прочность составов 2, 4 как с добавкой СПБ, так и с добавкой С-3 (без снижения водоцементного отношения) выше, чем у контрольного состава 1, но к 28-ми суткам прочность примерно одинакова. Прочность цементного камня составов с суперпластификаторами, равноподвижных с контрольным составом, в возрасте 28 суток выше контрольной прочности на 24 % и 28 % соответственно.

Исходя из данных литературных источников, процесс структурообразования в цементных системах связан с комплексом сложных химических, физико-химических и физико-механических процессов взаимодействия различных дисперсных фаз между собой и их совместного взаимодействия с водой затворения [10]. Введение суперпластификаторов позволяет влиять на формирование оптимальной структуры. При изучении влияния суперпластификатора С-3 на цементные системы было установлено, что он замедляет процесс гидратации, снижает скорость возникновения центров кристаллизации [11].

Данные по структурообразованию в системах с добавкой С-3 находятся в корреляции с результатами по гидратации. Длительная стабилизация обычно неустойчивых гексагональных гидроалюминатов кальция ($\text{C}_2\text{A1H}_8$ и $\text{C}_4\text{A1H}_{13}$) и модифицированных кристаллов этtringита при введении суперпластификатора С-3 приводит к получению структуры с более высокой прочностью и торможению фазовых переходов [12].

Молекулы суперпластификатора сорбируются на поверхности растущих кристаллов и тем самым влияют на характер дальнейших процессов кристаллизации и перекристаллизации. В случае этtringита, сорбция молекул суперпластификатора С-3 происходит преимущественно на торцевых участках кристаллов, обладающих наибольшей поверхностной энергией, препятствуя их дальнейшему направленному росту. Замедление роста зародышей кристаллов приводит к увеличению их числа и образованию более мелких кристаллов, при этом практически полностью исключается коагуляция мелких и средних по размеру частиц до наиболее крупных [13].

Таким образом, суперпластификатор С-3 на раннем этапе взаимодействия цемента не только облегчает дезагрегирование цементных агрегатов, но и создает затруднения для последующей коагуляции частиц до крупных блоков вследствие адсорбции на твердой фазе или ее активных центрах. В результате в системе складывается мелкокристаллическая и тонкокапиллярная структура с относительно большим количеством точек контакта между гидратированными новообразованиями, что позволяет получать бетоны повышенной плотности и прочности. Замедление в первые 5-6 часов твердения цементного теста с добавкой С-3 полностью компенсируется интенсификацией процесса гидратации и нарастанием прочности в возрасте 1 - 2 суток [12, 13].

Добавки СПБ и С-3 имеют аналогичный характер влияния на изменение подвижности и прочности цементных систем, следовательно, должны сходным образом влиять на формирование структуры и нарастание прочности. Отражением скорости протекающих физико-химических процессов формирования структуры цементного теста и камня являются сроки схватывания, поскольку они соответствуют качественным изменениям в системе при переходе ее из цементного геля в цементный камень. Кроме того, сроки схватывания являются важными технологическими характеристиками, определяющими продолжительность пригодности бетонной смеси для технологической переработки. В табл. 3 приведены результаты изучения влияния добавки СПБ на изменение сроков схватывания цементного теста в зависимости от количества вводимой добавки.

Таблица 3

Изменение нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста
в зависимости от количества добавки СПБ

Количество добавки СПБ, %	НГЦТ, %	Сроки схватывания, ч - мин	
		начало	конец
без добавки	26,6	4-05	5-15
0,2	26,1	4-07	5-15
0,4	25,4	4-10	5-15
0,6	22,2	4-20	5-20
0,8	21,7	4-35	5-20

Анализируя данные табл. 3, можно отметить, что введение добавки СПБ приводит к снижению на 18,4 % расхода воды для получения нормальной густоты цементного теста и несколько замедляет начало схватывания. При этом чем больше процент ввода добавки, тем больше замедляется начало схватывания. Первоначальное замедление процессов структурообразования цементного теста затем полностью компенсируется их последующей интенсификацией, о чем свидетельствует общая продолжительность процесса от начала до конца схватывания. Полученные данные по начальному этапу формирования структуры согласуются с опубликованными результатами по изучению влияния суперпластификатора С-3.

Для оценки особенностей формирования структуры цементного камня в присутствии суперпластификатора СПБ применялся микроскопический анализ. При исследованиях использовался оптический микроскоп «Биолам». Выбор оптического микроскопа связан с тем, что электронные микроскопы не позволяют исследовать процесс формирования структуры в динамике.

Для исследования процесса формирования структуры разработана методика подготовки и изучения образцов при использовании оптического микроскопа. Исследуемые пробы готовили следующим образом. Использовали цементное тесто (составы - см. табл. 2). Каплю раствора наносили на предметное стекло, сверху прижимали покровным стеклышком. Для предотвращения испарения влаги в процессе твердения цементного камня клеящей лентой склеивали предметное и покровное стекла. Подготовленные пробы изучали под микроскопом после приготовления, а затем - через 1, 3, 7, 14 и 28 суток. Были выполнены фотографии с увеличением 160 крат в поляризованном отраженном свете (рис. 1).

При сравнении снимков можно сделать вывод о том, что на раннем этапе взаимодействия цемента с водой наличие суперпластификатора СПБ приводит к диспергированию крупных частиц (флокул) и при этом на этапе схватывания не происходит последующей коагуляции частиц до крупных блоков из-за адсорбции добавки на твердой фазе или ее активных центрах.

В возрасте 1 суток (рис. 2) достаточно отчетливо наблюдаются кристаллы иглообразной формы (предположительно, кристаллы этрингита) и новообразования в виде гелеобразных продуктов. Причем в случае цементного камня, модифицированного добавкой СПБ, наблюдаемое количество кристаллов значительно меньше. Данный факт можно объяснить тем, что адсорбированные молекулы суперпластификатора на поверхности зародышей кристаллов препятствуют их росту [12].

При изучении структуры образцов цементного камня в возрасте 3, 7, 14 и 28 суток нормального твердения при данном увеличении не выявлено видимых изменений, связанных с перекристаллизацией и процессами набора прочности, микроструктура по-прежнему состоит из кристаллов и частично из гелеобразной фазы. В сравнении с бездобавочным составом, цементный камень с добавкой СПБ имеет более однородную структуру и представлен более мелкими по размеру кристаллами (рис. 3). Аналогичные эксперименты выполнены с использованием суперпластификатора С-3. В результате установлено, что добавки СПБ и С-3 имеют однотипный характер влияния на структуру цементного камня.

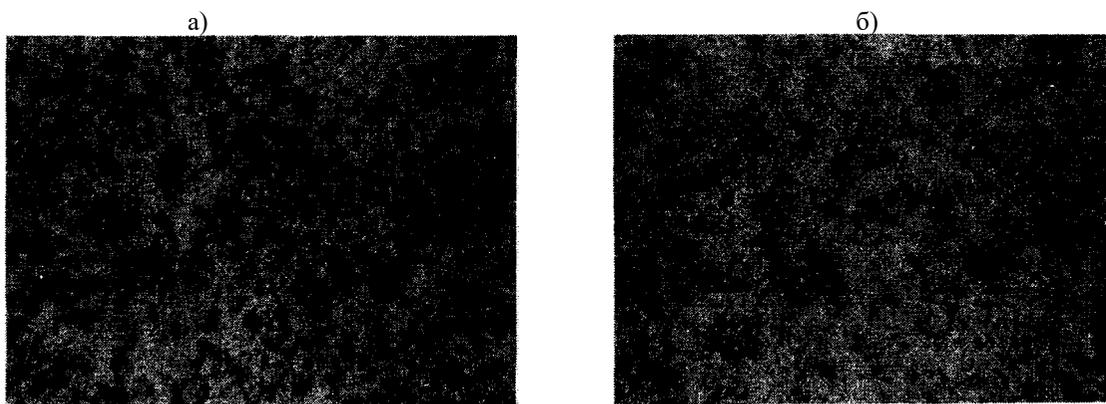


Рис. 1. Цементное тесто при увеличении 160 крат:
а - без добавки; б - 0,6 % добавки СПБ

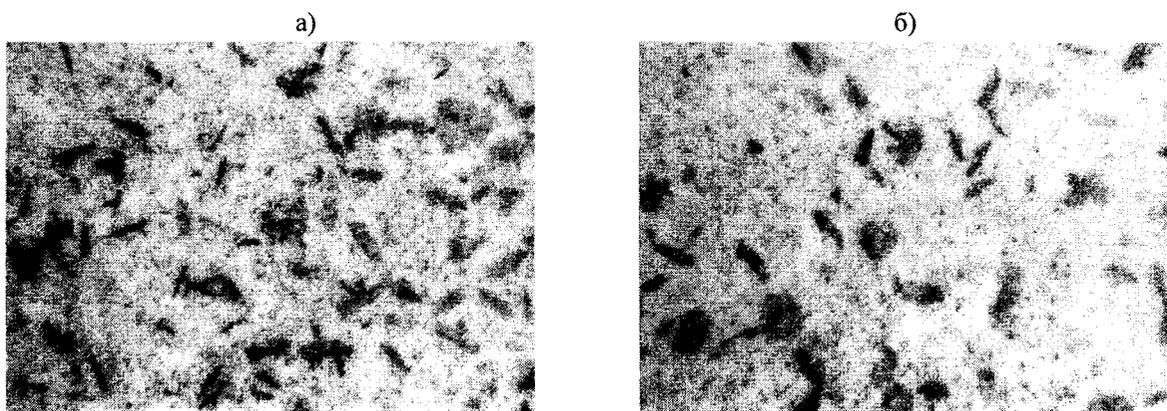


Рис. 2. Цементный камень в возрасте 1 суток при увеличении 160 крат:
а - без добавки; б - 0,6 % добавки СПБ

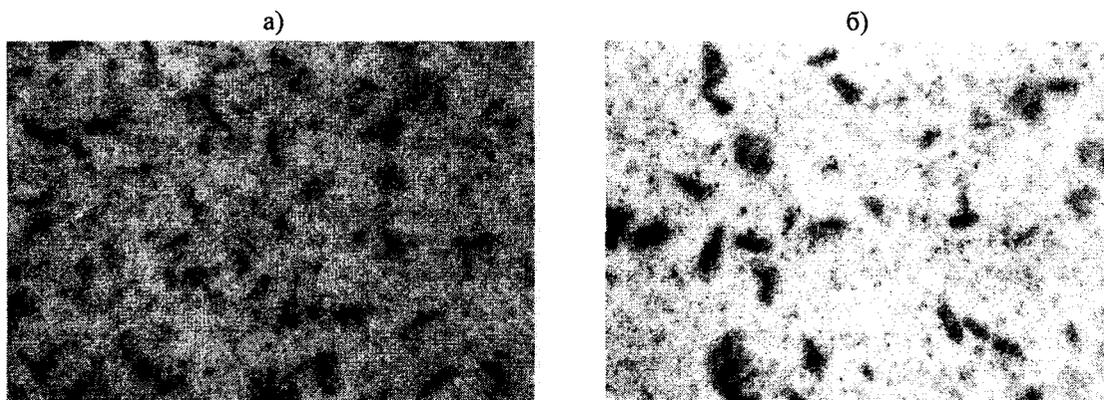


Рис. 3. Цементный камень в возрасте 28 суток при увеличении 160 крат:
а - без добавки; б - 0,6 % добавки СПБ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что влияние суперпластификатора СПБ на формирование структуры цементного камня носит сложный характер. На раннем этапе твердения добавка приводит к диспергированию агрегированных цементных частиц. В дальнейшем адсорбированные молекулы суперпластификатора на зернах цемента препятствуют росту кристаллов и, как следствие, увеличивается число более мелких кристаллов. В системе образуется мелкокристаллическая структура, способствующая пространственному сцеплению с относительно большим количеством точек контакта между гидратированными новообразованиями, что позволяет получать более плотную и прочную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1414-2003. Добавка СПС для бетонов и растворов. Технические условия; Введ. 01.01.2004. - Мн.: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 2004. - 15 с.
2. ТУ РБ 300220696.333 - 2003. Добавка УТБ ускоритель твердения бетонов и растворов. Опытная партия, 2003. - 9 с.
3. СТБ 1112-98. Добавки для бетонов. Общие технические условия. - Взамен ГОСТ 24211-91; Введ. 18.06.98. - Мн.: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 1998. - 10 с.
4. ТУ РБ 300220696.334 - 2003. Добавка пластифицирующая СПБ для бетонов и растворов. Опытная партия, 2003. - 9 с.
5. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3 / НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: Стройиздат, 1984. - 56 с.
6. П1-99 к СНиП 3.09.01-85. Применение добавок в бетоне; Введ. 07.01.2000. - Мн.: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 2000. - 36 с.
7. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - М.: Стройиздат, 1973. - 196 с.
8. Розенберг Т.И., Каплан А.С., Ямбор Я.Я. Механизм действия добавок электролитов на структуру цементного камня и свойства бетона // Бетон и железобетон. - 1977. - № 7. - С. 6 - 9.
9. Шалимо М.А., Довнар Н.И. Химическая активация процессов твердения цементного камня и бетона // Повышение эффективности и качества бетона и железобетона: Труды Всесоюзной конф. по бетону и железобетону: В 8 ч. Ч. 1 - Мн., 1977. - С. 20 - 24.
10. Шпынова Л.Г. Микроструктура и прочность портландцементного камня. - М.: Стройиздат, 1977. - С. 103.
11. Таубе П.Р., Чумаков Ю.М., Ратинов В.В. Изменение дисперсности цемента при его гидратации в присутствии добавок // Цемент. - 1980. - № 11. - С. 10-11.
12. Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1977. - С. 264.
13. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. -М.: Стройиздат, 1977. - С. 161.