

# ФОРМИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОТИВОМОРОЗНЫМИ ДОБАВКАМИ

В настоящее время в строительстве интенсивно развиваются и внедряются в производство технологии монолитного домостроения, позволяющие значительно сокращать сроки возведения объектов, снижать себестоимость строительства и расширять гамму конструктивных и архитектурно-планировочных решений зданий и сооружений. В связи с этим повышаются и требования к технологическим свойствам бетонных смесей и физико-механическим характеристикам бетона. Сегодня стало очевидным, что получение высококачественных бетонных смесей и бетонов невозможно без применения комплекса химических и минеральных модификаторов бетонов, позволяющих варьировать свойства материалов в широких пределах. Следует отметить, что расширение области применения монолитного бетона сдерживается некоторыми негативными факторами, например, такими, как климатические, а также производственными, поскольку бетон укладывается и набирает прочность в условиях, существенно отличающихся от заводских.

В климатических условиях средней полосы России, не говоря уже о северных районах, продолжительность холодного периода составляет 4–6 мес., что требует не только создания благоприятных температурных условий для набора прочности бетона, но и научно-обоснованного и рационального применения противоморозных и комплексных добавок.

Одним из способов повышения эффективности зимнего бетонирования является применение комплексных добавок, активизирующих процессы твердения и понижающих температуру замерзания жидкой фазы бетона. Добавки могут применяться как индивидуально, так и совместно с другими способами зимнего бетонирования, и являются наиболее технологичным и малозатратным способом производства бетонных работ при пониженных температурах. Традиционно в качестве противоморозных добавок применяются сильные и слабые электролиты, понижающие температуру замерзания жидкой фазы растворов и бетонов и активизирующие процессы гидратации и твердения растворов и бетонов.

Наиболее эффективными в этом отношении являются неорганические веще-

ства, которые, в соответствии с законом Рауля, понижают температуру замерзания воды тем в большей степени, чем меньше значение имеет их молекулярная масса. Сложность проектирования комплексных добавок заключается не только в исследовании криоскопических свойств растворов добавок, но и в анализе их влияния на процессы формирования структуры, схватывание и основные свойства растворов и бетонов.

Достаточно широкое распространение в технологии зимнего бетонирования получили комплексные добавки на основе бесхлоридных компонентов, таких, как нитрит натрия, нитрат кальция, ацетаты и формиаты кальция и натрия и некоторые другие, используемые, как правило, совместно с пластифицирующими добавками и суперпластификаторами.

Анализ влияния бесхлоридных добавок на формирование структуры и состав продуктов гидратации цементных систем необходимо для расширения представлений о механизмах действия ускоряющих и противоморозных добавок на формирование ранней структуры цементных растворов и бетонов, поскольку именно на начальном этапе гидратации и твердения добавки влияют на изменение качественного и количественного составов продуктов гидратации цементных материалов, что отражается на кинетике структурообразования. Чрезвычайно важными являются представления о характере влияния добавок на свойства растворов и бетонов, подвергающихся раннему замораживанию, т. к. более зна-

чительным деструктивным воздействиям отрицательных температур может подвергаться структура, находящаяся на стадии начала кристаллизационного упрочнения (особенно в присутствии активирующих добавок) и не достигшая критической прочности. Например, для цементно-песчаных растворов более безопасным, с точки зрения влияния деструктивных процессов, является замораживание смесей сразу после изготовления. Однако для бетонов раннее замораживание является весьма негативным и способствует значительному снижению физико-механических свойств материала.

Анализ механизмов действия добавок и процессов начального структурообразования позволит не только назначать оптимальные дозировки добавок, но и направленно воздействовать на процессы схватывания и твердения цементных материалов.

В работе была выполнена серия рентгено-фазовых исследований влияния добавок  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaNO}_2$  на состав продуктов гидратации и прочность основного минерала цементного клинкера — трехкальциевого силиката ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Оценка влияния добавок на формирование начальной структуры цементных материалов проводилась по изменению кинетики нарастания пластической прочности ( $P_t$ ) цементно-песчаных растворов состава 1:2 при  $V/C = 0,5 - 0,55$ , твердеющих в нормальных условиях в течение 36–48 часов. Исследования проводились с добавками  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaNO}_2$ , а также с хлоридами кальция и натрия при обычных и повышенных дозировках.

Таблица 1. Кинетика твердения  $\text{C}_3\text{S}$  с добавками-ускорителями

Состав	Количество добавки, % от массы вяжущего	Прочность, МПа, через, сут			
		7	14	28	90
$\text{C}_3\text{S}$ без добавок, $V/C = 0,5$	—	10,7	11,8	22,9	26,1
с добавкой $\text{CaCl}_2$	1	34,2	38,8	43,1	44,6
—	2	36,5	42,8	45,7	46,7
с добавкой $\text{MgCl}_2$	1	28	29	29,7	30,5
—	2	28,1	28,6	29,3	31,3
с добавкой $\text{NaCl}$	1	18,3	25,2	28,8	31,4
—	2	20	26,8	30	32,2
с добавкой $\text{KCl}$	1	21,6	23,5	24,9	27,9
—	2	22,1	24	25,4	28,8
с добавкой $\text{NaNO}_2$	1	12	14	24,5	27
—	2	13,1	14,7	25	27,2
с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1	10,7	12,3	24,6	32,8
—	2	11,6	12,9	25,7	34,6
с добавкой $\text{CH}_3\text{COONa}$	1	14,3	17,5	29,8	30,8
—	2	15,4	19,1	31,4	32
с добавкой $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1	17,9	21,5	30,4	32,6
—	2	18,7	22,8	32	33

При сравнении рентгенограмм  $C_3S$  с добавками  $NaNO_2$  и  $Ca(NO_3)_2$  отмечается значительное увеличение интенсивности линий  $CH$  и торберморитового геля в присутствии добавки  $Ca(NO_3)_2$ . Для состава с нитритом натрия, так же, как и хлоридом натрия, характерным является увеличение интенсивности линий торберморитового геля как по абсолютной величине, так и относительно наиболее стабильной фазы  $Ca(NO_3)_2 \cdot CH$ . Таким образом, соли натрия в большей степени способствуют формированию и кристаллизации торберморитового геля, в отличие от солей кальция, для которых в большей степени характерно увеличение количества извести в системе и повышение степени ее закристаллизованности. Однако в присутствии нитрата кальция происходит увеличение интенсивности линий не только  $CH$ , но и гидросиликатов кальция. Снижение интенсивности линий извести (4,93 Å), по сравнению с контрольным составом и с составами с другими добавками, связано с образованием большего количества торберморитового геля. Следует отметить, что прочность образцов  $C_3S$  с добавкой  $Ca(NO_3)_2$  в возрасте 90 сут. ниже, чем с добавкой  $CaCl_2$ , но в среднем выше, чем с другими добавками, поэтому, с точки зрения влияния на фазовый состав и прочностные показатели  $C_3S$ , нитрат кальция является одной из наиболее «универсальных» добавок (табл. 1).

Отметим, что не всегда состав и характер изменения количества гидратных фаз в присутствии добавок коррелирует с кинетикой твердения и изменением прочности не только цементов, но и клинкерных материалов. Это может быть связано с характером влияния различающихся по электронному строению катионов добавок на процессы растворения вяжущих, кристаллизацию и перекристаллизацию новообразований. Деформационные напряжения, возникающие под действием добавок электролитов (особенно при повышенных дозировках) затрудняет распад твердых растворов гидросиликатов кальция, в результате кристаллизация не завершается в течение длительного периода. Для процессов гидратации, схватывания и твердения большую роль играет «биография» кремнеземистой составляющей, ее состояние, удельная поверхность, присутствие добавок, состояние воды затворения, водотвердое отношение, температура, механическое воздействие (перемешивание, виброобработка) и много других случайных факторов. Переменный характер таких динамических характеристик любого химического взаимодействия, как энергия активации и константа скорости химической реакции, говорит о том, что гидросиликаты кальция образуются по разным механизмам через различные переходные состояния, которые зависят от перечисленных выше факторов. Именно



поэтому в одной и той же системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  могут формироваться гидросиликаты кальция различной структуры.

Рентгенофазовый анализ и исследования процессов гидратации и твердения  $C_3S$  свидетельствуют о том, что механизмы ускорителей твердения связан с активацией процессов образования ГСК различной структуры и кристаллохимических свойств и изменением соотношения между гидросиликатами кальция и  $CH$  в твердеющей системе. Увеличение степени закристаллизованности гидратов в присутствии добавок, гранулометрическая неоднородность и разность плотностей образовавшихся фаз приводят, в целом, к повышению прочности материала.

Исследования влияния модифицирующих добавок на процессы начального структурообразования цементных композиций представляют значительный научный и практический интерес, т. к. позволяя проанализировать характер действия добавок на формирование коагуляционной и начальной кристаллизационной структуры, во многом определяющей последующие процессы твердения и свойства цементных материалов.

Рассматривая процессы гидратации и твердения вяжущих веществ с модифицирующими добавками, следует отметить, что существенная роль в формировании структуры и прочности цементных композиций принадлежит обменным химическим реакциям и реакциям присоединения, протекающим с образованием основных солей и сложных по составу солей-гидратов. Продукты химических реакций, являясь структурными элементами, могут также осажаться на гидратирующихся зернах вяжущего, создавая (усиливая) экранирующий эффект. Алюминатные и алюмоферритовые фазы являются наиболее активными в этом отношении составляющими портландцементного клинкера.

Оценка влияния добавок на формирование первичного каркаса цементных компо-

зиций имеет особое значение при использовании некоторых ускорителей твердения при повышенных дозировках в качестве противоморозных. Достаточно известны случаи, когда добавки, являющиеся эффективными ускорителями твердения при использовании их в небольших количествах, приводят к совершенно противоположному эффекту при увеличении дозировок.

Исследования влияния ускорителей твердения на раннее структурообразование цементно-песчаных композиций проводились как с использованием индивидуальных добавок, так и комплексных — на основе замедлителей твердения — углеводов в смеси с электролитами.

Известно, что углеводы (как моно-, так и дисахариды) являются эффективными замедлителями твердения силикатных фаз цемента. Характер замедляющего влияния углеводов на твердение силикатных фаз цемента в основном зависит от количества добавки. Например, в наших исследованиях кинетики твердения  $C_3S$  с добавками сахарозы и глюкозы увеличение дозировки с 0,2 до 0,5% от массы вяжущего приводит к сильнейшему замедлению процесса твердения.

Таким образом, используя углеводы в составе комплексных добавок в количестве до 0,5–0,7% на ранних этапах твердения, можно исключить участие силикатных фаз в формировании структурной прочности и оценить влияние добавок-электролитов на образование первичного алюминатного каркаса цементных композиций. В качестве замедлителя твердения была использована сахароза (дисахарид), поскольку в присутствии этой добавки происходит сильное замедление процессов гидратации силикатных фаз и в меньшей степени, по сравнению с моносахаридами (глюкозой, рамнозой, фруктозой и др.), проявляется ускоряющее действие в отношении алюминатных фаз.

**Продолжение в следующем номере**

**О. В. ТАРАКАНОВ, д. т. н., профессор, декан факультета «Управление территориями», Е. О. ТАРАКАНОВА, студентка. ПГУАС**