

Строительные материалы и изделия

УДК 666.94-16

ДОБАВКИ-УСКОРИТЕЛИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

П.Н. Киль, А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, И.П. Добровольский

Исследовано влияние добавок-ускорителей на твердение и свойства бетонов на шлакопортландцементе. В качестве ускорителей использовали высокоактивные минеральные добавки – микрокремнезем и метакраолин, а также формиаты натрия и кальция. Выявлено, что наиболее эффективными ускорителями твердения и модификаторами структуры цементного камня бетона на основе шлакопортландцементов являются комплексы, включающие поликарбоксилатный суперпластификатор Glenium Ace 430 с формиатом натрия и Ace 430 с микрокремнеземом.

Ключевые слова: добавки-ускорители, метакраолин, микрокремнезем, шлакопортландцементы (ШПЦ), прочность, морозостойкость.

Для современного строительства характерно стремление к ресурсо- и энергосбережению при одновременном решении экологических проблем. Всего этого можно достигнуть за счет применения шлакопортландцементов и специальных комплексных добавок, использование которых позволяет получать бетоны со строго определенными свойствами. Надежным путем получения современных эффективных бетонов является использование комплексных добавок различного назначения включающих суперпластификаторы с ускорителями, модификаторами структуры и т. д. Наибольшее распространение среди пластифицирующих добавок в последнее время получили суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, которые позволяют при равной подвижности снизить водопотребность бетонной смеси до 40 %.

Кроме обязательного компонента комплексной добавки – суперпластификатора, для активации гидратации и твердения бетонов на шлакопортландцементе, как правило, проводят тепло-влажностную обработку (ТВО), или дополнительно к ТВО вводят добавки – ускорители гидратации. Ранее проведенные исследования [1, 2] позволили получить пропаренные бетоны на шлакопортландцементе с высокой прочностью, химической стойкостью и долговечностью. Особый интерес представляет исследование возможности твердения бетонов на ШПЦ в нормальных условиях (НУ) с использованием не только пластификаторов, но и добавок-ускорителей. Наиболее эффективные добавки – ускорители твердения, такие как хлориды, сульфаты и другие соли-электролиты стимулируют коррозию арматуры и снижают долговечность бетона, что приводит к ограничению их дозировок или полному исключению применения в железобетонных конструкциях [3, 4]. В связи с этим в качестве ускорителей в настоящее время

предпочтительно используют формиаты кальция и натрия (ФК и ФН), нитраты натрия и кальция и т. д. [4, 5].

Кроме минеральных и органических солей, ускорителями могут служить активные минеральные добавки (АМД) [6]. В качестве АМД используют как побочные продукты промышленности микрокремнезем (МК), так и специально полученные добавки – метакраолин (МН) и др., что способствует повышению эксплуатационных свойств, долговечности бетонов, целесообразно с экономической точки зрения и одновременно способствует улучшению экологической обстановки [7, 8].

Выбор добавок-ускорителей для ШПЦ необходимо производить с учетом того, что доменные гранулированные шлаки, включающие до 30...40 % минералов, по активности близких к β - C_2S , таких как геленит, мелилит, окерманит, мервинит и аморфную фазу – стекло. Поэтому для ускорения гидратации и твердения ШПЦ в НУ необходимы эффективные добавки-ускорители действующие как на клинкерные минералы, так и на минералы шлака и стеклофазу [9].

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка эффективных комплексных добавок, способствующих повышению ранней и марочной прочности бетонов на ШПЦ при твердении в нормальных условиях с одновременным обеспечением высокой морозостойкости.

Для достижения поставленной цели необходимо: разработать комплексные добавки, исследовать их влияние на структуру и свойства цементного камня и бетона; изучить влияние комплексных модификаторов на морозостойкость бетонов.

В работе применяли магнитогорский ШПЦ 400, ШПЦ 300 по ГОСТ 10178-85; наиболее активными добавками-ускорителями по результатам предварительных исследований согласно ГОСТ

Строительные материалы и изделия

30459-2008 (на бетонах следующего состава, кг/м³: ШПЦ 300, 400 – 350, щебень – 1150, песок – 650) были приняты: метакаолин (МН) производства ЗАО «Пласт-Рифей», ТУ 5729–095–51460677–2009; микрокремнезем (г. Новокузнецк) (МК), ТУ 5743–048–02495332–96; формиат натрия (ФН) и формиат кальция (ФК); суперпластификатор Glenium Ace 430 (СЭП), производства ООО «BASF Строительные системы». Дозировка СЭП принята 0,8 % от массы вяжущего.

Для проведения исследований из тяжелого бетона состава, рекомендованного ГОСТ 30459–2008, изготавливали образцы-кубы с ребром 10 см, которые твердели в НУ. Морозостойкость определяли в соответствии с ГОСТ 10060.2–95, третьим ускоренным методом. Фазовый состав цементного камня бетона и особенности гидратационных процессов оценивали с помощью ДТА, на дериватографе системы LuxxSTA 409, и РФА, на дифрактометре ДРОН–3М, модернизированном приставкой PDWin.

Исследования проводились с применением

комплексов «СЭП + МК», «СЭП + ФН», «СЭП + МН» и «СЭП + ФК». Характер изменения прочности бетонов с комплексными добавками до 28 суток приведен на рис. 1. Применение всех комплексов добавок на ШПЦ 300 уже к 3 суткам твердения обеспечивает марочную прочность контрольных образцов. В возрасте 28 суток прочность бетона с комплексными добавками увеличилась на 70–80 % в сравнении с контрольным составом (см. рис. 1).

Изучение фазового состава цементного камня в бетоне на ШПЦ 300, выявило, что применение рассматриваемых комплексных добавок приводит к незначительному снижению содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что гарантирует сохранность арматуры (рис. 2, а). Комплекс с МН, по сравнению с другими добавками, более активно поглощает $\text{Ca}(\text{OH})_2$, за счет образования гидроалюминатов с повышенным содержанием кальция. Использование комплекса с ФН приводит к некоторому повышению $\text{Ca}(\text{OH})_2$, предположительно, за счет снижения его растворимости в присутствии щелочи (рис. 2, а). Наибольшее снижение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на-

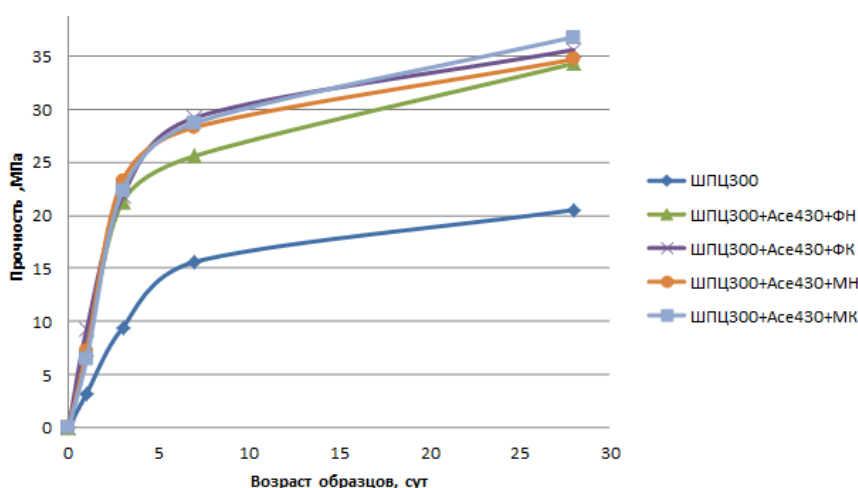


Рис. 1. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 300

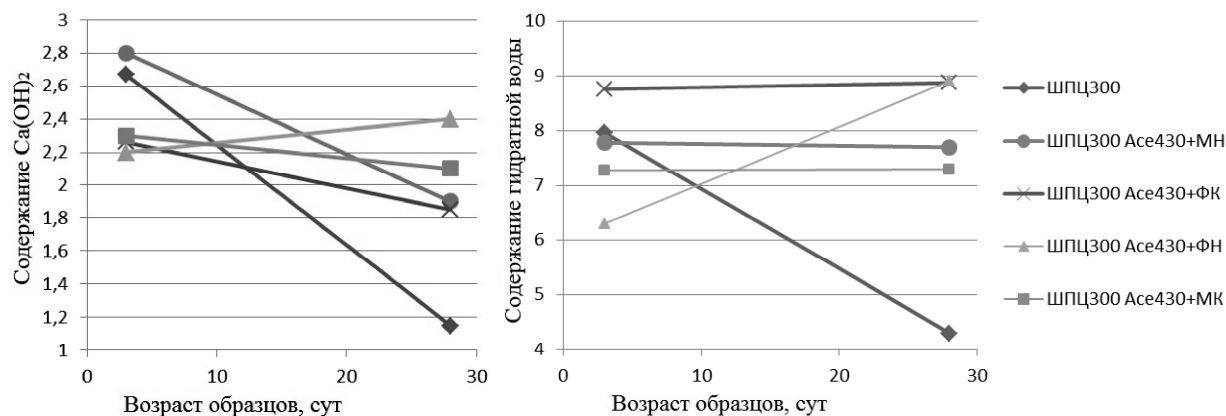


Рис. 2. Содержание в формирующемся цементном камне бетона на основе ШПЦ 300 при НУ: а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) гидратной воды

блюдается на ШПЦ 300 без применения комплексных добавок, так как выделяющийся при гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ активно поглощается шлаковой составляющей.

Содержание гидратной воды в цементном камне бетона с применением комплексов с МН, МК и ФК в период гидратации до 28 суток остается практически на одном уровне. Введение комплекса с ФН увеличивает содержание гидратной воды, что, вероятно, связано с особенностями фазового состава цементного камня бетона (рис. 2, б). В цементном камне без применения добавок на ШПЦ300 содержание гидратной воды, так же как и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, активно уменьшается и указывает на замедление процессов гидратации шлака без активаторов.

Согласно данным РФА применение всех рассмотренных комплексных добавок на ШПЦ 300 формирует камень на основе слабокристаллизованной структуры. Введение комплексной добавки с МК приводит к ускорению твердения клинкерных составляющих в ШПЦ, что подтверждается отсутствием их отражений на рентгенограммах уже в 1 сутки. Комплекс с МК приводит к образованию гелевидных ГСК типа CSH (I) (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å) и CSH (II) (d: 9,8; 3,07; 2,8 Å) фазы, гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d: 4,93; 2,63; 1,94 Å), гидроалюминатов типа C_4AH_{19} (d: 2,88; 2,78; 2,53 Å), C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3; 2,23 Å) и гидроалюмосиликатов кальция (d: 2,72; 2,8 Å). Применение комплекса с МН по сравнению с комплексом, содержащим МК, повышает количество алюминатов в системе, активно поглощающих гидроксид кальция и воду (рис. 2, а, б) и приводит к формированию камня из гидроалюминатов кальция C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3; 2,23 Å), C_4AH_{19} (d: 2,88; 2,78; 2,53 Å), CAH_{10} (d: 14,3; 7,16; 3,56; 2,55 Å), C_4AH_{13} (d: 7,9; 2,88; 2,86; 2,69 Å) и C_2AH_8 (d: 10,7; 5,36; 2,87 Å), гидросиликатов типа CSH (I) (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å), CSH (II) (d: 9,8; 3,07; 2,8 Å) фазы и гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å).

Комплексные добавки с ФН и ФК повышают

закристаллизованность структуры цементного камня бетона: ФН – возможно, за счет снижения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приводит к изменению pH среды (рис. 2, а), а ФК – так как привносит в систему дополнительное количество кальция, что способствует быстрому пресыщению раствора в системе.

Введение комплекса с ФН способствует формированию системы, состоящей из мелкодисперсных пластинчатых кристаллов, образованию низкоосновных ГСК тоберморитовой группы типа CSH (I) (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å), тоберморита 11,3 Å; 9,3 Å, стабильных гидроалюминатных фаз типа C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3; 2,23 Å) и гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å). Применение комплекса с ФК приводит к объемной кристаллизации.

Комплексные добавки на ШПЦ 400 в 3-и сутки твердения позволяют обеспечить марочную прочность контрольных образцов. Прочность бетона с комплексами «СЭП + МК» и «СЭП + ФН», «СЭП + МН» и «СЭП + ФК» к 28-м суткам увеличилась на 85 и 60 % по сравнению с контрольным составом (рис. 3).

Введение «СЭП+ФК» и «СЭП+МН» в меньшей степени активизирует гидратацию, что подтверждено снижением содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 4, а) и пониженной прочностью (см. рис. 3) по сравнению с другими рассмотренными добавками. Применение «СЭП+ФК» в системе образует сильно пересыщенный раствор кальция, который быстро связывается и активизирует шлаковую составляющую, с формированием структуры цементного камня бетона из геля CSH I (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å) и CSH II (d: 9,8; 3,07; 2,8 Å), небольшого количества алюминатов C_4AH_{13} (d: 7,9; 2,88; 2,86 Å), C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3; 2,23 Å), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d: 4,93; 2,63; 1,94 Å), гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å). Введение комплекса с МН в цементный камень бетона приводит к увеличению содержания гидроалюминатов C_4AH_{13} (d: 7,9; 2,88; 2,86; 2,69 Å), C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3; 2,23 Å), C_4AH_{19} (d: 2,88; 2,78; 2,53 Å) и гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å), по сравнению с дру-

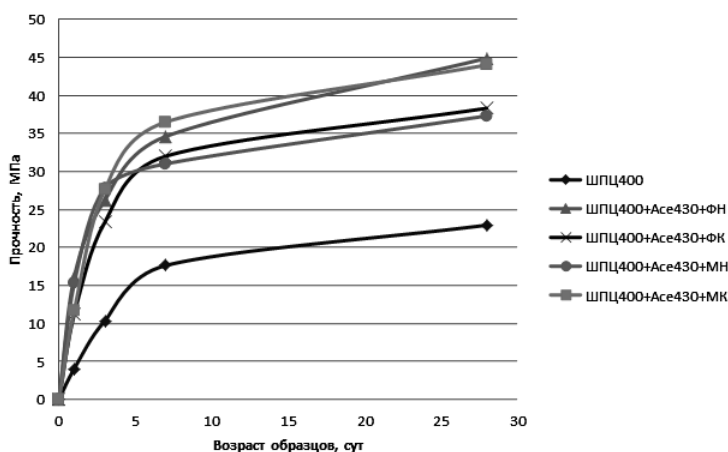


Рис. 3. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 400

Строительные материалы и изделия

гими рассмотренными комплексами. Введение «СЭП + МК» и «СЭП + ФН» в цементный камень бетона приводит к снижению содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, повышению прочности бетона (см. рис. 3, 4), формированию более закристаллизованной структуры, предположительно за счет активизации не только клинкерных зерен, но и шлаковых составляющих, в том числе и стекла. Применение комплекса с ФН снижает растворимость гидроксида и формирует систему из тоберморитоподобного геля, CSH I (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å), CSH II (d: 9,8; 3,07; 2,8 Å) фазы, с включениями C_3AH_6 (d: 5,14; 2,3 Å) и C_4AH_9 (d: 2,88; 2,78; 2,53 Å), гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å) (рис. 4, б). Введение комплекса с МК приводит к формированию преимущественно низкоосновных ГСК, типа CSH I (d: 12,5; 3,07; 2,8 Å), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d: 4,93; 2,63; 1,94 Å), гидрогранатов (d: 2,72; 2,8 Å).

Для ШПЦ 300 и ШПЦ 400 к 28 суткам твердения без применения ТВО, предпочтительно использовать комплексные добавки с МК, которые позволяют получить прочность выше на 80 %, по сравнению с контрольным составом без применения добавок. Влияние остальных комплексов на прочность ШПЦ 300 примерно одинаково, в слу-

чае применения рассмотренных добавок на ШПЦ 400 наиболее предпочтителен комплекс с ФН и МК (см. рис. 3).

Анализ морозостойкости показал, что введение только пластификатора незначительно повышает марку до F 300-400, против F100 и F150 на ШПЦ300 и ШПЦ 400 без применения добавок (рис. 5). Введение «СЭП + МН» повышает морозостойкость до марки F500-600. Максимальное увеличение морозостойкости достигается на ШПЦ 300 при введении «СЭП + МК», «СЭП + ФН» и соответствует марки F1000, что связано с уплотнением и аморфизацией структуры, а также с ускорением гидратации C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и шлакового стекла. Несколько ниже морозостойкость бетонов на ШПЦ 400 с комплексами «СЭП + МК» и «СЭП + ФН» – F800 (см. рис. 5).

Таким образом, введение разработанных комплексных добавок позволяет: получать быстротвердеющие (ГОСТ 25192-12), высокоэффективные бетоны нормального твердения на ШПЦ 400 и ШПЦ 300 с морозостойкостью F800 и F1000 соответственно при ускоренном наборе прочности; ускорить набор прочности ШПЦ при НУ тверде-

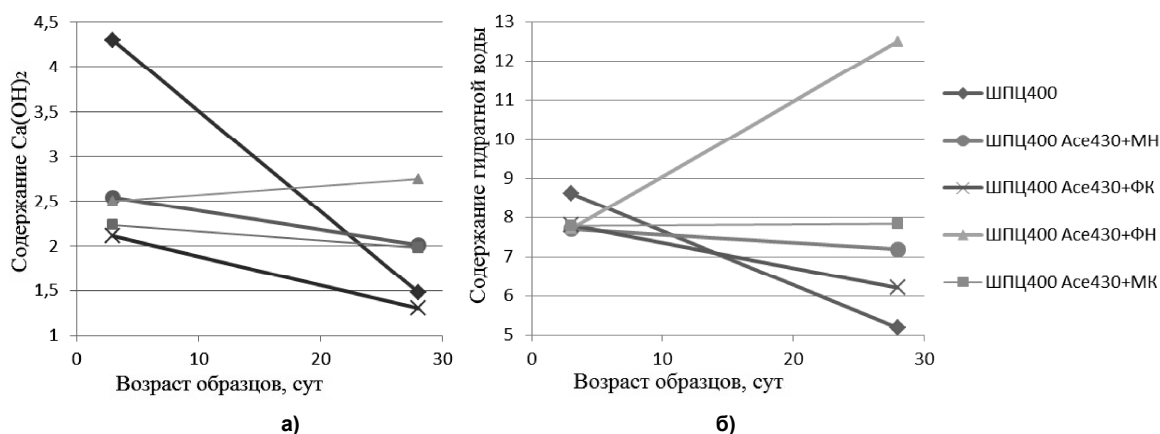


Рис. 4. Содержание в формирующемся цементном камне бетона на основе ШПЦ 400 при НУ: а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) гидратной воды

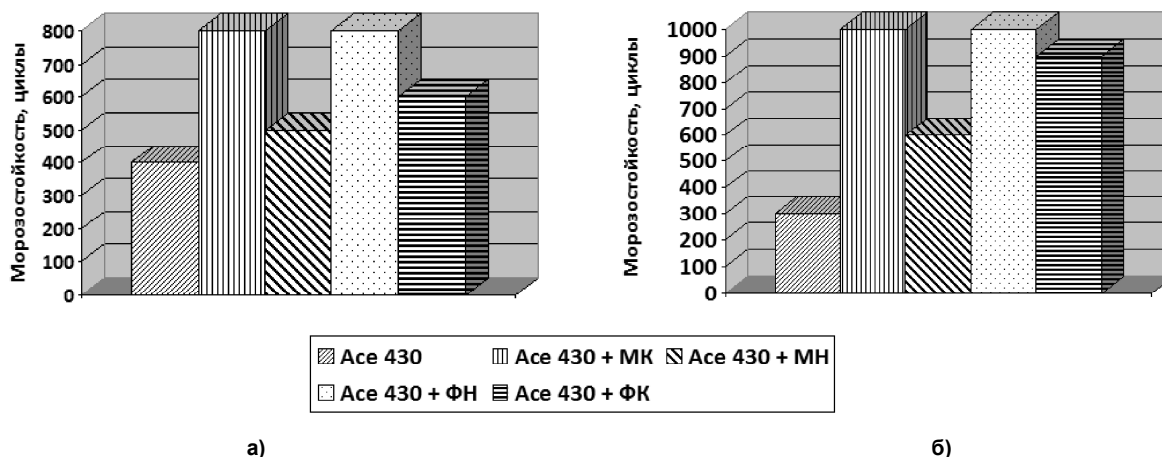


Рис. 5. Морозостойкость бетонов с комплексными добавками: а) ШПЦ 400; б) ШПЦ 300

ния в 3е сутки на 90% для ШПЦ 400 и на 80 % для ШПЦ 300 по сравнению с бездобавочными составами; модифицировать структуру цементного камня с преобладанием низкоосновных ГСК и стабильных гидроалюминатов кальция; получить на ШПЦ 300 и ШПЦ 400 бетоны классов В30...В35 и выше соответственно с применением комплексных добавок без ТВО; для получения высокой прочности и морозостойкости бетона на ШПЦ300,400 предпочтительно использовать комплексы «СЭП+МК» и «СЭП+ФН».

Литература

1. Трофимов, Б.Я. Принципы повышения стойкости бетона при морозной и сульфатной агрессии путем модифицирования гидратных соединений: автореф. ... д-ра техн. наук. – СПб., 1991. – 50 с.
2. Михайлов, Г.Г. Морозостойкость пропаренного бетона на шлакопортландцементе / Г.Г. Михайлов, Б.Я. Трофимов, Е.А. Гамалий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2012. – Вып. 14. – № 17 (276). – С. 42–47.
3. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
4. Комплексные пластифицирующие

ускоряющие добавки на основе суперпластификатора С-3 и промышленных смесей тиосульфата и роданита натрия / Н.Ф. Башлыков, А.Я. Вайнер, Р.Л. Серых, В.Р. Фаликман // Бетон и железобетон. – 2004. – № 6. – С. 13–16.

5. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
6. Малолетши, Я. Влияние метакаолина на свойства цементных растворов / Я. Малолетши, З. Питель // Химические и минеральные добавки в бетон. – Харьков: Колорит, 2005. – С. 61–77.
7. Кирсанова, А.А. Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2013. – Вып. 13. – С. 45–48.
8. Метакаолин в строительных растворах и бетонах / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушикова, Р.Ф. Рунова и др. – Киев: Изд-во КНУБіА, 2007. 215 с.
9. Heikal, M. Effect of Calcium formate as an accelerator on the physiochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes / M. Heikal // Cement and Concrete Research. – 2004. – №34. – P. 1051–1056.

Киль Павел Николаевич, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kill_pavel@mail.ru.

Кирсанова Алена Андреевна, ассистент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kiss421@mail.ru.

Крамар Людмила Яковлевна, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kramar-l@mail.ru.

Трофимов Борис Яковлевич, доктор технических наук, профессор, советник РАН, заведующий кафедрой «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), tbya@mail.ru.

Добровольский Иван Поликарпович, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск).

Поступила в редакцию 19 февраля 2014 г.

ACCELERATING ADMIXTURES WITH MULTIFUNCTIONAL EFFECT FOR SLAG PORTLAND CEMENT

P.N. Kiel, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *kill_pavel@mail.ru*,
A.A. Kirsanova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *kiss421@mail.ru*,
L.Ya. Kramar, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *kramar-l@mail.ru*,
B.Ya. Trofimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *tbya@mail.ru*,
I.P. Dobrovolsky, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The effect of accelerating admixtures for curing and properties of concrete on the basis of slag Portland cement is examined. Such highly active mineral admixtures as microsilica, metakaolin, sodium formate and calcium formate are used as accelerators. It's found out that the most effective hardeners and modifiers of a concrete matrix structure are the complexes including polycarboxylate superplasticizer Glenium Ace 430 with sodium formate and Ace 430 with microsilica.

Keywords: accelerating admixtures, metakaolin, microsilica, slag Portland cement, strength, frost resistance.

References

1. Trofimov, B.Ja. *Principy povysheniya stojkosti betona pri moroznoj i sul'fatnoj agressii putem modifitsirovaniya gidratnyh soedinenij*. Avtoref. dokt. diss. [Principles of improvement durability concrete by frost and sulphate of aggression by modifying hydrated compounds. Abstract of doct. diss.]. St. Petersburg, 1991. 50 p.
2. Mihailov G.G., Trofimov, B.Ja., Gamalij E.A. [Frost resistance steamed slag portland cement concrete]. *Bulletin of South Ural State University. Ser. Construction and architecture*, 2012, vol. 14, no. 17, pp. 42–47. (in Russ.)
3. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures]. Moscow, Strojizdat, Publ., 1989. 187 p.
4. Bashlykov N.F., Vajner A.Ja., Seryh R.L., Falikman V.R. [Comprehensive additives plasticizer and accelerator based superplasticizer C-3 and industrial mix of sodium thiosulfate and rhodonite]. *Concrete and reinforced concrete*, 2004, no. 6, pp. 13–16. (in Russ.)
5. Batrakov, V.G. *Modifitsirovannye betony. Teorija i praktika* [Modified concrete. Theory and practice]. Moscow, 1998. 768 p.
6. Malolepshi, Ja., Pitel' Z. *Vlijanie metakaolina na svojstva cementnyh rastvorov. Himicheskie i mineral'nye dobavki v beton* [The impact of metakaolin on properties of cement mortars. Chemical and mineral additives in concrete]. Har'kov, Kolorit Publ., 2005. pp. 61–77.
7. Kirsanova A.A., Kramar L.Ja. [Organic-mineral modifiers on the basis of metakaolin for cement concretes]. *Construction products*, 2013, vol. 13, pp. 45–48. (in Russ.)
8. Dvorkin L.I., Lushnikova N.V., Runova R.F. i dr. *Metakaolin v stroitel'nyh rastvorah i betonah* [Metakaolin in building mortars and concretes]. Kiev, KNUBiA Publ., 2007. 215 p.
9. Heikal M. Effect of Calcium formate as an accelerator on the physio chemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2004, no 34, pp. 1051–1056. doi: 10.1016/j.cemconres.2003.11.015.

Received 19 February 2014