

УДК 666.972.16

Ю.М. Недуєв, к.т.н., доцент

В.О. Сушко, ст. викладач

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

МІНЕРАЛЬНА КОМПЛЕКСНА ДОБАВКА ДЛЯ БЕТОНУ

Розглянуто способи прискорення тверднення портландцементу без тепловологісної обробки, але за наявності комплексних хімічних добавок, які прискорюють твердіння. Наведено вплив комплексних добавок у різних комбінаціях на властивості цементного тіста і затверділого цементу. Запропоновано оптимальний склад добавок, використання яких у поєднанні з технологічними прийомами виготовлення бетонних виробів може дати енергозберігаючий ефект у виробництві.

Ключові слова: *добавки, які прискорюють твердіння цементу, затравки кристалізації, структуроутворення цементу, квасці сульфатні.*

УДК 666.972.16

Ю.Н. Недуєв, к.т.н., доцент

В.А. Сушко, ст. преподаватель

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка

МИНЕРАЛЬНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ БЕТОНА

Рассмотрены способы ускорения твердения портландцемента без тепловлажностной обработки, но при наличии комплексных химических добавок, ускоряющих твердение. Приведено влияние комплексных добавок в различных комбинациях на свойства цементного теста и затвердевшего цемента. Предложен оптимальный состав добавок, использование которых в сочетании с технологическими приемами изготовления бетонных изделий может дать энергосберегающий эффект на производстве.

Ключевые слова: *добавки, ускоряющие твердение цемента, затравки кристаллизации, структурообразование цемента, квасцы сульфатные.*

UDC 666.972.16

Y.N. Neduyev, PhD, Associate Professor

V.A. Sushko, senior lecturer

Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University

MINERAL COMPLEX ADDITIVE FOR CONCRETE

In the article the methods of acceleration of hardening of portlandcement are considered without heat of humidity treatment, but in presence the complex chemical additions-accelerating of hardening. Influence over of complex additions is brought in different combinations on properties of cement dough and hardening cement. Optimal composition of additions the use of that in combination with the technological receptions of making of concrete wares can give a energy-savings effect on a production is offered.

Keywords: *additives accelerators cement hardening, seed crystallization, structure of cement, alum sulphate.*

Вступ. У практиці виготовлення бетонних і залізобетонних виробів для прискорення їх твердіння добре зарекомендувала себе тепловологісна обробка. Однак цей спосіб пов'язаний із значними енерговитратами на одержання пари. Сучасна енергетична криза вимагає кардинального перегляду технології виробництва вказаних виробів, пошуку енергозберігаючих способів прискорення їх твердіння.

Огляд останніх джерел досліджень і публікацій. Відомі такі прийоми збільшення швидкості твердіння й підвищення міцності бетону [1, 2, 3]:

- використання хімічних добавок які прискорюють твердіння;
- введення затравок кристалізації та інтенсифікація процесів зародкоутворення за рахунок зменшення енергії активації;
- регулювання рН-середовища твердіючої системи;
- повторне вібрування після першого етапу структуроутворення;
- забезпечення запасу внутрішньої енергії і зберігання тепла екзотермічних процесів.

Постановка завдання. Перелічені прийоми використовуються зазвичай окремо один від іншого, в технічній літературі мало відомостей щодо впливу одразу декількох способів збільшення швидкості твердіння цементу і бетонів, крім застосування комплексних добавок, тому метою роботи є розроблення комплексного способу впливу на процеси твердіння портландцементу, який поєднує дію хімічних добавок, центрів кристалізації та повторного вібрування після першого етапу структуроутворення.

Основний матеріал і результати. Робота поділена на декілька етапів: I – вибір типу й оптимальної кількості хімічних добавок які прискорюють твердіння; II – розроблення способу приготування високодисперсних мінеральних речовин – центрів кристалізації; III – відпрацювання технологічних режимів виготовлення і твердіння бетонних виробів.

На першому етапі використовувалися відомі хімічні добавки: хлорид кальцію (CaCl_2), хлорид заліза (FeCl_3), нітрит натрію (NaNO_2), карбонат калію (K_2CO_3), сульфат натрію (Na_2SO_4), суперпластифікатор С-3, спеціально підготований і певним способом оброблений гідратований цемент (СРН) .

Досліджувалися добавки одиничні, подвійні й такі, що вміщували по три або чотири хімічні речовини. Усі зразки у вигляді кубиків розміром $3 \times 3 \times 3$ см виготовлялись із чистого цементного тіста при нормальній густоті 25,4%. Використовувався портландцемент марки ПЦ І-500н ВАТ «Євроцемент -Україна», м. Балаклія.

Усього проведено 120 дослідів, результати яких були оброблені за допомогою комп'ютерної системи Statistica.

Через обмеженість обсягу статті у таблиці 1 наведено терміни тужавіння та характеристики міцності цементів із вмістом найбільш перспективних комбінацій добавок, що залишилися після «відсіювання» комп'ютерною програмою.

Можна описати такі спостереження за одиничними добавками, які вводились у кількості 1,5% маси цементу.

Хлорид кальцію, за літературними даними, збільшує розчинність клінкерних мінералів по вапну, тому спостерігається підвищення міцності в усі терміни твердіння. Одночасно він є прискорювачем процесу тужавіння.

Хлорид заліза сприяє одержанню найвищої міцності у 7-добовому віці, але в початковий період ефекту прискорення твердіння не дає. Потребує введення води замішування на 9 – 11% більше, ніж бездобавочний цемент. Не сумісний із нітритом натрію, тому з подальших досліджень він був виключений.

Нітрит натрію без особливого скорочення термінів тужавіння деякою мірою відіграє роль прискорювача впродовж першої та другої діб, але надалі виявляється гальмування швидкості гідратації.

Карбонат калію викликає дуже швидке структуроутворення у перший період, терміни тужавіння різко скорочуються, але впливу на прискорення твердіння цементу не спостерігається.

Сульфат натрію, за літературними даними, не має собі рівних щодо збільшення міцності цементу одразу після пропарювання. Сульфати збільшують розчинність клінкерних мінералів портландцементу по кремнезему, створюються кращі умови для гідратації мінералів, але при нормальних режимах прискорюючого ефекту твердіння не виявлено.

Цікаво відмітити роль мінеральної добавки – центру кристалізації (СРН). Без жодних інших хімічних добавок міцність портландцементу збільшилась упродовж першої доби в 1,3 разу, упродовж двох діб в 1,8 разу, а через 7 діб – в 1,09 разу. Вплив СРН на швидкість твердіння цементу в початкові терміни можна порівняти з дією CaCl_2 у кількості 1,5%. Як відмічалось раніше, СРН – це заздалегідь гідратований за особливою технологією портландцемент. У ньому гідросилікати знаходяться в гелеподібному стані, але більш скристалізовані порівняно із цементним каменем звичайного бетону. Ці часточки гідросилікатів утворюють просторову структуру в «стиснених умовах» і можуть бути центрами кристалізації.

У теорії структуроутворення і твердіння в'язучих систем відмічається наявність індукційного періоду, коли швидкість гідратації зменшується у 15 разів. Деякі дослідники закінчення індукційного періоду пов'язують із кристалізацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [5]. У високодисперсній мінеральній добавці гідратованого цементу безумовно наявний гідроксид кальцію у закристалізованій формі, вочевидь це впливає на скорочення індукційного періоду.

**Таблиця 1. Вплив хімічних добавок на терміни
тужавіння і міцність затверділого цементу**

№	Вид і комбінація добавок	Терміни тужавіння, год/хв		Міцність при стиску, МПа, через діб		
		Початок	Кінець	1	2	7
1	Цемент без добавок	3 ¹⁵	4 ³⁰	33,7	57,8	76,6
2	CaCl ₂	1 ³⁰	2 ¹⁵	45,7	69,1	86,6
3	FeCl ₃	1 ²⁵	2 ⁴⁰	30,5	50,6	100,6
4	NaNO ₂	2 ³⁰	4 ²⁰	42,4	66,4	62,9
5	K ₂ CO ₃	0 ⁵⁰	1 ²⁵	19,7	41,3	60,9
6	Na ₂ SO ₄	1 ³⁰	1 ⁵⁵	33,7	56,3	74,5
7	C-3	5 ³⁰	8 ¹⁵	34,1	59,6	72,1
8	CPH	2 ⁰⁰	2 ⁵⁰	43,7	68,1	83,0
9	CPH+C-3	4 ³⁵	4 ⁴⁰	43,5	53,4	88,7
10	CaCl ₂ +NaNO ₂	2 ⁰⁰	2 ⁴⁵	51,7	69,0	82,4
11	CaCl ₂ + K ₂ CO ₃	2 ⁰⁵	4 ³⁵	42,5	72,9	99,3
12	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	2 ¹⁰	4 ²⁵	42,2	58,4	78,4
13	CaCl ₂ + C-3	3 ⁰⁵	5 ⁵⁰	44,1	61,2	97,1
14	CaCl ₂ + CPH	1 ²⁰	2 ⁰⁰	44,6	71,7	119,9
15	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃	0 ¹⁵	0 ²⁵	19,1	38,5	46,1
16	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄	3 ²⁵	4 ²⁵	44,5	74,9	100,9
17	NaNO ₂ + C-3	4 ⁰⁰	5 ⁰⁰	28,9	59,1	63,3
18	NaNO ₂ + CPH	2 ³⁵	3 ⁴⁵	36,6	73,4	95,2
19	K ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄	0 ⁰⁵	0 ¹⁰	25,4	31,1	56,3
20	K ₂ CO ₃ + C-3	1 ³⁰	2 ⁰⁰	29,0	39,0	69,7
21	K ₂ CO ₃ + CPH	0 ⁰⁵	0 ¹⁵	26,5	39,6	62,3
22	Na ₂ SO ₄ + C-3	4 ³⁰	7 ²⁵	37,2	44,3	57,1
23	Na ₂ SO ₄ +CPH	3 ⁰⁰	4 ⁰⁵	36,2	42,1	91,0
24	CaCl ₂ + CPH+ C-3	3 ⁰⁰	3 ³⁰	40,0	53,9	80,2
25	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ + CPH	1 ⁴⁰	2 ¹⁵	43,0	65,4	77,7
26	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃ + C-3	1 ²⁵	1 ³⁵	31,5	59,5	89,4
27	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄ + C-3	0 ⁴⁰	4 ⁵⁵	26,5	64,3	75,9
28	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃ + CPH	0 ⁰⁵	0 ¹⁵	34,9	49,3	51,4
29	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄ + CPH	4 ¹⁵	5 ¹⁵	39,0	39,8	79,5
30	K ₂ CO ₃ + C-3+ CPH	1 ¹⁰	1 ²⁰	23,3	48,5	74,3
31	Na ₂ SO ₄ + C-3+ CPH	5 ⁵⁵	6 ¹⁰	39,8	64,2	75,0
32	CaCl ₂ + NaNO ₂ + C-3+ CPH	1 ⁵⁵	2 ⁴⁵	51,8	61,3	96,3
33	CaCl ₂ + K ₂ CO ₃ + C-3+ CPH	0 ²⁰	0 ⁴⁰	38,2	56,6	70,0
34	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ + C-3+ CPH	2 ³⁵	4 ²⁰	43,7	62,7	79,0
35	NaNO ₂ +Na ₂ SO ₄ +C-3+CPH	2 ²⁰	4 ⁴⁰	38,1	49,9	82,9
36	CaCl ₂ + NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄	2 ⁴⁰	3 ⁵⁰	38,5	62,3	65,7
37	CaCl ₂ (0,5)+Na ₂ SO ₄ (0,5)+ NaNO ₂ (0,5)+ CPH	2 ²⁰	3 ³⁵	54,4	68,0	79,3

Комплексні добавки для бетону вирізняються поліфункціональністю своєї дії. Вони впливають одночасно на декілька характеристик бетону. Використання комплексних добавок підсилює ефект, що досягається при введенні однокомпонентної добавки (приріст міцності), або усуває негативну побічну дію (корозія арматури, усадка та ін.)

У наших дослідженнях концентрація хімічних речовин у комплексних добавках підтримувалась 1% кожної.

При комбінаціях одиничних добавок в комплексні різко виділяється: $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2$; $\text{CaCl}_2 + \text{CPH}$; $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, які дають значний приріст міцності впродовж усіх термінів випробувань; $\text{NaNO}_2 + \text{CPH}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CPH}$ без особливого ефекту в першу добу збільшують міцність у 7-добовому віці й це, безумовно, за рахунок наявності CPH.

Карбонат калію у будь-яких комбінаціях, і навіть разом із суперпластифікатором С-3, різко скорочує терміни тужавіння (до 15 – 25 хв), що унеможливує його практичне використання.

Серед потрійних комплексних добавок заслуговують на увагу: $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{C-3}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{CPH}$; $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CPH}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{C-3} + \text{CPH}$. Ці добавки вже в першу добу збільшують міцність цементного каменю у 1,5 разу при збереженні більш високої швидкості твердіння впродовж інших термінів.

Результати дослідження показують, що практично в усіх випадках з найліпшими показниками міцності в комплексних добавках наявний хлорид кальцію, визнаний у всьому світі як ефективний прискорювач твердіння цементу й бетону. На жаль, хлорид-іони викликають інтенсивну корозію арматури, особливо при їх умісті більше ніж 1%.

У літературі існують відомості, що негативну дію хлориду кальцію на арматуру залізобетону практично повністю усуває нітрит натрію. Більше того, NaNO_2 при 20°C в кількості 2% скорочує індукційний період гідратації трикальцієвого силікату із 7 год до 20 хв. Дія NaNO_2 на кінетику гідратації $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в початкові терміни подібна до впливу тепловологісної обробки, яка прискорює гідратацію аліту тільки після утворення зародків гідросилікатів. Результати наших дослідів підтверджують ці судження у разі використання NaNO_2 в поєднанні з мінеральною добавкою – центром кристалізації.

Щоб зменшити негативну дію CaCl_2 на арматуру, але використати його позитивний вплив на швидкість гідратації цементу, запропоновано комплексну добавку складу: $\text{CaCl}_2 - 0,5\%$; $\text{NaNO}_2 - 0,5\%$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5\%$; CPH – 1,5%. У ній кожна з хімічних речовин підсилює дію іншої, в результаті портландцемент за наявності такої добавки показує стабільне нарощування міцності в усі терміни твердіння, а в першу добу приріст міцності складає 61% від цементу без добавок.

II спосіб приготування мінеральної затравки – центру кристалізації при твердінні портландцементу

У попередній частині показано позитивну роль високодисперсної мінеральної речовини – центру кристалізації у поєднанні із запропонованою комплексною хімічною добавкою складу: CaCl_2 – 0,5%; NaNO_2 – 0,25%; Na_2SO_4 – 0,5%.

Хоча такий склад добавки має позитивний вплив на алюмінатний цемент ПЦ I – 500н, а для композиційного цементу ПЦ II Б-Ш-400 явного ефекту не виявлено, вочевидь затравка з гідратованого цементу придатна для цементів з достатньо високим умістом алюмінатів кальцію.

Літературні джерела свідчать про ефективність алюмосилікатних центрів кристалізації, особливо палигорськіту [1], або природного квасцового каменю – алуніту [6]. Такі породи зустрічаються в природі дуже рідко. Для штучного одержання алюмосилікатного центру кристалізації використовували каолін Обознівського родовища Кіровоградської області. З метою наближення його властивостей до палигорськіту чи алуніту в каолін вводили модифікатори (нерозчинні солі магнію та сульфатні аквакомплекси, залізонатрієві квасці).

Уміст катіонів магнію Mg^{2+} відповідав їх умісту в палигорськіті, а аніонів SO_4^{2-} – їх умісту в алуніті. Указані компоненти змішували з каоліном, одержану масу піддавали термічній обробці при 800°C . Після охолодження продукт подрібнювали в лабораторному кульовому млині до питомої поверхні $1500\text{ см}^2/\text{г}$.

Для перевірки ефективності нового центру кристалізації МКМ (метакаолін модифікований) використовували портландцемент ПЦ II Б-Ш-400. Дозування добавки здійснювали таким чином, щоб у цементі було 3% метакаоліну і 1,3% SO_3 . Спираючись на дані таблиці 1, в деяких дослідах у цемент додатково вводили карбонат калію (поташ K_2CO_3) в кількості 0,25% або суперпластифікатор С-3 (0,15%). Характеристики міцності одержаних зразків наведено в таблиці 2, вони показують, що використання комплексних добавок відіграє значну роль у процесах гідратації та твердіння цементу. Цемент без добавки показує достатньо низьку міцність (13,98 МПа) за добу. Добавка тільки метакаоліну підвищує міцність, але зовсім незначно (19,3 МПа). У той же час модифікований метакаолін підвищив міцність за першу добу до 24,9 МПа, тобто на 43,8% більше від бездобавочного.

Дуже ефективно вводити 0,25% поташу разом із метакаоліном модифікованим. У цьому випадку вже в першу добу приріст міцності склав 70%, а через 2 доби – 74%. Порівняно з даними таблиці 1 загальний показник міцності відповідає даним таблиці 2, хоча в першому випадку використовували високомарочний цемент ПЦ I – 500н, а в другому – ПЦ II Б-Ш-400, тобто цементи різної якості.

Таблиця 2. Вплив хімічних добавок і мінеральної алюмосилікатної затравки на швидкість гідратації цементу

№ з/п	Витрати матеріалів					Міцність при стиску, МПа	
	Цемент, г	МК, %	МКМ, %	K ₂ CO ₃ , %	В/Ц	1 доба	2 доби
1	350				0,32	13,98	14,74
2	350	3			0,32	19,3	23,8
3	350		3		0,32	24,9 + 43,2%	30,23 + 51%
4	350		3	0,25	0,32	47,8 + 70%	57,9 + 74%
5*	350		3	0,25	0,32	34 + 59%	53,4 + 72%

МК – метаксаолін; МКМ – метаксаолін модифікований;

* – у воду замішування додатково введений суперпластифікатор С-3.

Уведення K₂CO₃ загущує цементне тісто, тому додатково вводили суперпластифікатор С-3 (0,15%). Рухливість цементного тіста різко збільшується, але швидкість твердіння гальмується. Приріст міцності за першу добу складає всього 59% , хоча за 2 доби міцність вирівнюється. Ефективність дії МКМ перевірено на бетонних зразках, зразки розміром 10×10×10 см виготовляли з бетонної суміші такого складу: ПЦ ІІ Б-Ш-400 – 350 кг/м³; щебінь фракції 5-10 – 1200 кг/м³; пісок кварцовий (M_{кр} = 1,17) – 800 кг/м³; МКМ – 3%; В/Ц = 0,55. Результати випробувань указано в таблиці 3.

Таблиця 3. Вплив комплексної добавки на міцність бетону

№ з/п	Наявність добавки	Міцність при стиску, МПа	
		1 доба	2 доби
1	Без добавки	5,59	8,09
2	МКМ 3%+ K ₂ CO ₃ (0,25%)+С3 (0,15%)	12,36	23,1

Навіть бетонні зразки показують високу ефективність комплексної добавки, яку запропоновано, особливо в поєднанні з поташем K₂CO₃ і суперпластифікатором С-3. Приріст міцності складає 65%, при загальній міцності за 2 доби твердіння, дає підставу судити про можливість раннього використання виробів, а також зменшення витрат цементу на 1м³, оскільки добавка сприяє повному використанню потенціалу цементу.

Висновки. При виконанні науково-дослідницької роботи здійснено три експерименти. З метою вивчення впливу комплексних хімічних добавок на швидкість твердіння портландцементу проведено понад 120 дослідів. Установлено, що поєднання одиничних добавок у подвійні або потрійні не завжди виправдано, але існують комбінації, коли одна добавка підсилює дію іншої з позитивним впливом на прискорення твердіння цементу.

Показано доцільність використання мінеральних затравок – центрів кристалізації цементу. У ролі затравки може виступати заздалегідь гідратований портландцемент або певним чином приготівані алюмосилікати.

Поєднання комплексних хімічних добавок із мінеральною затравкою підвищує міцність цементного каменю порівняно з бездобавочним уже у першу добу в 1,6 – 1,8 разу.

Рекомендований склад добавок для алюмінатного цементу ПЦ I – 500н: CaCl_2 – 0,5%, NaNO_2 – 0,25 – 0,5%; Na_2SO_4 – 0,5 – 1,0%; мінеральна затравка (гідратований цемент) – 1,5 – 3,0%. Для композиційного цементу типу ПЦ II Б – III 400 центр кристалізації більш придатний метакаолін модифікований магніймісткими сполуками і залізонатрієвими квасцями.

Література

Чистяков В.В. Интенсификация твердения бетона / Чистяков В.В., Дорошенко Ю.М., Гранковский И.Г. – К.: Будівельник, 1998. – 118 с.

Пащенко О.О. В'язучі матеріали / О.О. Пащенко, Сербін В.П., Старчевська О.О. – К.: Вища школа, 1995. – 415 с.

Бутт Ю.М. Влияние состава цемента и условия твердения на формирование структуры цементного камня / Ю.М. Бутт, Колбасов, В.М. // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. Том II, книга 1. – М.: Стройиздат, 1976. – С.281 – 283.

Ахвердов И.Н. Основы физики бетона / Ахвердов И.Н. – М.: Стройиздат, 1981. – 464с.

Лохер Ф.В. Исследование механизма гидратации цемента / Лохер Ф.В., Рихартц В. // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. Том II, книга 2. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 122 – 123.

Курбатова И.Ш. Химия гидратации цемента / Курбатова И.Ш. – М.: Стройиздат, 1977. – 157с.

Надійшла до редакції 16.09.2013

© Ю.М. Недуєв, В.О. Сушко