

ЭФФЕКТИВНЫЕ УСКОРИТЕЛИ ТВЕРДЕНИЯ ДЛЯ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Л.Я. Крамар

Исследовано влияние добавок-ускорителей на твердение и набор прочности бетонов на шлакопортландцементе в нормальных условиях твердения. В качестве ускорителей использовали высокоактивные минеральные добавки – микрокремнезем и метакаолин, а также формиаты натрия и кальция. В качестве пластифицирующей добавки использовали поликарбоксилатные суперпластификаторы. Выявлено, что наиболее эффективным ускорителем твердения ШПЦ является формиат натрия и метакаолин. Долговечность бетона в большей степени определяет микрокремнезем и формиат натрия. Все добавки являются эффективными только при совместном использовании с суперпластификатором.

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

Ускорение темпов строительства, стремление к ресурсо- и энергосбережению, при одновременном решении экологических проблем приводит к необходимости использования в производстве бетонов добавок. Особое внимание в последнее время уделяется добавкам ускорителям, позволяющим: сократить время между последующими этапами бетонирования при монолитном строительстве, ускорить набор марочной прочности изделий, твердеющих в нормальных условиях. При производстве строительных изделий в заводских условиях применение добавок ускорителей способствует

снижению температуры тепловой обработки, снижению ее длительности, а значит позволяет увеличить оборачиваемость форм и съем продукции с 1 м² общей площади. При использовании добавок ускорителей совместно с пластификаторами и добавками модификаторами структуры можно получать бетоны быстротвердеющие не только в «нормальных условиях», или с низкими затратами на тепловую обработку, но с высокими эксплуатационными свойствами.

Известно [1], что увеличить прочность, плотность и, соответственно долговечность изделий, как на портландцементях, так и шлакопортландцементях возможно при использовании высокоэффективных водоредуцирующих добавок. Наиболее востребованы в современном строительстве нафталин- и меламинформальдегидные суперпластификаторы, а в последнее время высокоэффективные добавки на поликарбосилатной основе (РСЕ). Эти суперпластификаторы позволяют при равной подвижности снизить водоцементное отношение до 40 %. Для получения бетонов со строго определенными свойствами применение только суперпластификаторов не достаточно, требуется применение комплексных добавок, включающих дополнительно модифицирующие добавки, а ускорение процесса получения готовых изделий дополнительно требует эффективных ускорителей гидратации цементов и твердения бетона.

В качестве наиболее эффективных добавок – ускорителей можно использовать хлориды кальция, железа, алюминия, сульфаты натрия, калия и алюминия, нитраты натрия, кальция, и другие соли-электролиты [2, 3, 4]. Однако, известно, что хлориды и сульфаты могут вызвать коррозию арматуры и снизить долговечность бетона, вследствие чего, их применение в производстве изделий из бетона ограничено. В последнее время в качестве добавок ускорителей твердения бетонов на различных вяжущих предпочтительно используют формиаты кальция и натрия, нитраты натрия и кальция, тиосульфаты щелочных, щелочно-земельных металлов и роданидов [5, 6, 7].

Кроме минеральных и органических солей, для ускорения гидратации и твердения цементного камня и бетона также применяют активные минеральные добавки (АМД) [8]. В качестве АМД используют, как побочные продукты промышленности, так и специально полученные добавки – микрокремнезем (МК), метакаолин (МН), зола рисовой шелухи и др., что является целесообразным с экономической точки зрения и одновременно способствует улучшению экологической обстановки, повышению эксплуатационных свойств и долговечности получаемых бетонов и изделий из них [9, 10, 11].

Если использование названных ранее ускорителей для портландцементов довольно эффективно, то исследования по активации шлакопортландцементов современными ускорителями изучено не достаточно.

Как правило, для активации шлака применяют тепловлажностную обработку (ТВО), или совместное применение ТВО и добавок ускорителей гидратации шлаковых составляющих и стекла. Особый интерес, в связи с внедрением в технологии бетона энергосбережения, представляет использование добавок-ускорителей гидратации и твердения шлакопортландцементов (ШПЦ). Оценку эффективности добавок-ускорителей для ШПЦ необходимо производить с учетом того, что доменные гранулированные шлаки включающие до 30...40 % минералов, по активности близким к β - C_2S , таких как геленит, мелилит, окерманит, мервинит и аморфную фазу – стекло. Доменные гранулированные шлаки обладают одновременно вяжущими и пуццолановыми свойствами. Поэтому для ускорения гидратации и твердения ШПЦ в нормальных условиях необходимы эффективные добавки-ускорители как для C_3S цементной составляющей, так для β - C_2S , минералов шлака и стеклофазы [10].

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка эффективных комплексных добавок, способствующих повышению ранней и марочной прочности бетонов на шлакопортландцементных при твердении в нормальных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- выбрать наиболее эффективные пластифицирующие добавки;
- разработать комплексные добавки «пластификатор-ускоритель», исследовать их влияние на структуру и свойства цементного камня и бетона;

В работе использовали: магнитогорский ШПЦ 400, ШПЦ 300 по ГОСТ 10178-85; метакаолин производства ЗАО «Пласт-Рифей», ТУ 5729–095–51460677–2009; гранулированный микрокремнезем (г. Новокузнецк Кемеровской обл.), ТУ 5743–048–02495332–96; формиат натрия и формиат кальция, поликарбоксилат Glenuim Ace 430 производства ООО «BASF Строительные системы».

Исследования гидратации и твердения шлакопортландцемента с добавками производили на цементном камне. Для этого из теста нормальной плотности изготавливали образцы-кубы с ребром 2 см, которые твердели, при $(20 \pm 5) ^\circ C$ и влажности среды 95–100 %, до 28 суток. Для изучения набора прочности из тяжелого бетона изготавливали образцы-кубы с ребром 10 см, твердевшие при температуре $20 \pm 2 ^\circ C$ и влажности 95–100 %.

Фазовый состав цементного камня и особенности гидратационных процессов оценивали с помощью ДТА на дериватографе системы LuxxSTA 409, РФА на дифрактометре ДРОН–3М, модернизированном приставкой PDWin.

Для сравнения и выбора наиболее эффективных ускорителей твердения бетона были приняты активные минеральные добавки (микрокремнезем и метакаолин), формиаты натрия и кальция, а также нитрат кальция. При оценке влияния нитрата кальция на набор прочности цементного камня ус-

тановлено, что он менее эффективен по сравнению с остальными добавками – ускорителями, поэтому в основных исследованиях не применялся. В результате для проведения экспериментов были приняты комплексные добавки состоящие из суперпластификатора Glenium Ace 430 в сочетании с метакаолином (МН), микрокремнеземом (МК), формиатом натрия (ФН) и формиатом кальция (ФК).

Проведение исследований

Изучение влияния комплексных добавок-ускорителей на набор прочности бетонных образцов при нормальном твердении подтвердило эффективность применяемых добавок. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в «нормальных условиях» на ШПЦ 300 представлена на рис. 1.

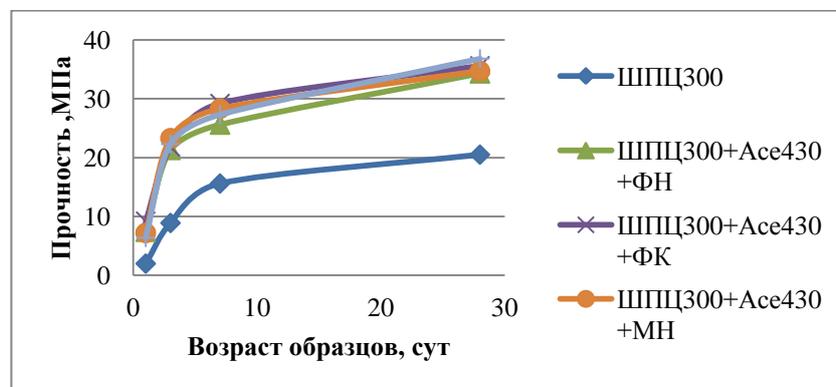


Рис. 1. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 300

Из полученных зависимостей (рис. 1) следует, что применение всех комплексов добавок для ШПЦ 300 уже к 3 суткам твердения обеспечивает набор прочности до 75 % от марочной, в то время как контрольный состав в 28 суток не набрал и 70 % от марки. К 28 суткам все остальные добавки ускорители позволили получить прочности выше марочных 35 МПа вместо 30 МПа.

На рис. 2. показано влияние комплексных добавок на набор прочности ШПЦ 400 до 28 суток твердения в нормальных условиях.

Результаты набора прочности ШПЦ 400 выявили, что применяемые комплексные добавки на 3 суток твердения обеспечивают набор прочности образцов до 60–70 % от марочной прочности. Контрольный состав в марочном возрасте набрал только 60 %. Все остальные добавки в марочном возрасте практически обеспечили требуемую прочность. Кроме этого, следует отметить, что для всех видов ШПЦ к 28 суткам твердения без применения тепловой обработки, предпочтительнее использовать комплексные добавки с ускорителем микрокремнеземом, которые позволяют полу-

чить прочность выше, чем у контрольного состава на 80 %. Влияние остальных комплексов на набор прочности ШПЦ 300 примерно одинаково, а в случае применения рассмотренных добавок на ШПЦ 400 наиболее предпочтителен ФН.

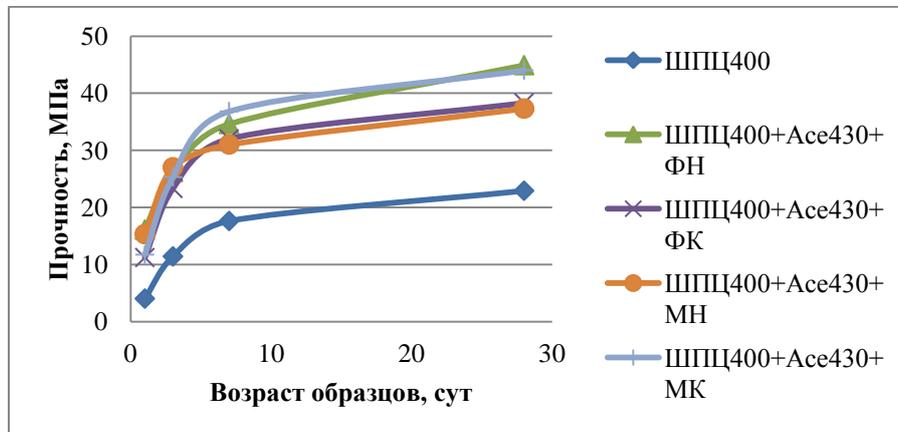


Рис. 2. Кинетика набора прочности бетона с комплексными добавками до 28 суток твердения в нормальных условиях на ШПЦ 400

Изучение фазового состава цементного камня при твердении, полученного при твердении цементов позволило выявить следующее. Введение комплекса добавок ускорителей в ШПЦ 300 и ШПЦ 400, кроме ФН, снижают содержание свободного гидроксида кальция в цементном камне до 2 %. Использование в качестве ускорителя ФН в комплексе приводит к повышению содержания гидроксида кальция в цементном камне, что, вероятно, связано с пониженной растворимостью гидроксида кальция в жидкой фазе цементного камня в присутствии щелочи – NaOH. ШПЦ 300 и ШПЦ 400 без добавок твердеют в нормальных условиях гораздо медленнее, так как требуют активации процессов твердения и гидратации.

По данным ДТА и РФА выявлено, что все составы с комплексными добавками слабоакристаллизованны и представлены в основном гидросиликатными фазами CSH I, CSH II, стабильными гидроалюминатами типа C_3AH_6 , C_4AH_{13} , CAH_{10} , гидрогранатами и гидроксидом кальция в количестве 2–2,5 %. Введение ФН способствует образованию гидросиликатов кальция пониженной основности, предпочтительно тоберморитоподобных в сочетании с CSH I, CSH II фазами, что, вероятно, приводит к повышению прочности камня.

Таким образом, введение разработанных комплексных добавок позволяет:

– повысить скорость набора прочности шлакопортландцементов при нормальном твердении в 3х суточном возрасте 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 дополнительной тепловой обработки.

Библиографический список

1. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. – 160 с.
2. Рамачандран, В. Добавки в бетон. Справочное пособие / В. Рамачандран. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. – 159 с.
4. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
5. Башлыков, Н.Ф. Бетон и железобетон / Н.Ф. Башлыков, А.Я. Вайнер, Р.Л. Серых, В.Р. Фаликман. – 2004. – № 6. – С. 13–16.
6. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
7. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
8. Малолепши, Я. Влияние метакаолина на свойства цементных растворов / Я. Малолепши, З. Питель // Химические и минеральные добавки в бетон. – Харьков: Колорит, 2005. – С. 61–77.
9. 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.
10. Heikal M. Effect of Calcium formate as an accelerator on the physiochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes // Cement and Concrete Research. 2004. – № 34. – Pp. 1051–1056.
11. Кирсанова, А.А. Комплексный модификатор с метакаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, З.В. Стафеева, Т.М. Аргынбаев // Вестник ЮУрГУ. – 2013. – Вып. 13. – № 1. – С. 49–57.

[К содержанию](#)