УДК 691.32

Р.Р. КАШАПОВ, инженер (ramires120490@mail.ru), Н.М. КРАСИНИКОВА, канд. техн. наук,
Н.М. МОРОЗОВ, канд. техн. наук, В.Г. ХОЗИН, д-р техн. наук (khozin@ksaba.ru)
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Влияние комплексной добавки на твердение цементного камня*

Показана эффективность применения полупродукта химического производства содосульфатной смеси (СодСС), имеющей в своем составе соединения, потенциально способные ускорять твердение цемента. В результате проведенных исследований обнаружен синергизм действия пар ускорителей, входящих в состав комплексной добавки (СодСС и широко применяемые) на: сокращение сроков схватывания цемента, набор пластической прочности цементного теста, температуру гидратации цементного теста и кинетику набора прочности цементного камня как в первые часы твердения, так и на 28-е сут.

Ключевые слова: комплексная добавка, суперпластификатор, ускоритель, синергизм.

R.R. KASHAPOV, Engineer (ramires120490@mail.ru), N.M. KRASINIKOVA, Candidate of Sciences (Engineering),
N.M. MOROZOV, Candidate of Sciences (Engineering), V.G. KHOZIN, Doctor of Sciences (Engineering) (khozin@ksaba.ru)
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Influence of a Complex Additive on Cement Stone Hardening*

The efficiency of using the semi-product of chemical production, a soda-sulfate mix (SSM), containing compounds which are potentially able to accelerate the cement hardening, is shown. As a result of the conducted study, the synergism of impact of accelerating pairs, included in the composition of the complex additive (SSM and widely used ones), on the reduction of cement hardening time, development of plastic strength of the cement paste, temperature of cement paste hydration and kinetics of gain in strength of cement stone both in the first hours of hardening and on the 28th day, has been revealed.

Keywords: complex additive, super-plasticizer, accelerator, synergism.

Один из недостатков цементного бетона – медленный набор прочности в процессе твердения. Для его устранения применяются различные варианты тепловой обработки, позволяющие уже через сутки получать бетонные изделия с требуемой прочностью. Однако тепловая обработка энергозатратна, что неизбежно сказывается на стоимости конструкции. К тому же она вызывает внутренние напряжения, приводящие к накоплению большого количества микротрещин, которые снижают марочную прочность и в большей степени – морозостойкость бетона [1, 2].

Другой путь ускорения твердения бетона – это использование химических добавок. Их введение может снизить температуру и время тепловой обработки или полностью отказаться от нее. Наибольшей эффективностью обладают комплексные добавки, сочетающие в себе суперпластификатор и ускоритель твердения [3–5]. Такое сочетание позволяет увеличить не только прочность в первые сутки твердения, но и марочную прочность бетона. Среди ускорителей твердения наиболее эффективны хлориды, сульфаты и гидроксиды алюминия [5, 6]. Но хлористые соли вызывают коррозию стальной арматуры, что приводит к постепенному разрушению конструкций. Гидроксиды алюминия интенсивно ускоряют твердение в первые часы и сутки твердения, но практически не влияют на марочную прочность бетона. Поэтому в качестве эффективных ускорителей наиболее предпочтительны сульфаты.

При разработке комплексного ускорителя твердения необходимо правильно выбрать суперпластификатор, так как он, помимо водоредуцирующего эффекта, может обладать эффектом замедления твердения цемента [7, 8]. В этом случае необходимо подобрать такую дозировку добавки, при которой достигается и значительный водоредуцирующий эффект и отсутствие замедления твердения бетона.

Для повышения экономической эффективности применения ускорителей твердения целесообразно использовать отходы или дешевые полупродукты, имеющие в своем составе необходимые химические соединения. Одним из производителей таковых является ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» (г. Менделеевск, Республика Татарстан), имеющий полупродукт в виде содосульфатной смеси (СодСС).

Химический состав содосульфатной смеси: Na_2SO_4 – 71%; Na_2O – 3,9%; Al_2O_3 – 2,7%; Na_2CO_3 – 22,4%. Именно содержание сульфата натрия и соды указывает на возможность использования этого продукта в качестве ускорителя твердения бетона.

Механизмы действия сульфатов на процессы схватывания и твердения исследовали Бутт [9] и Рояк, установившие:

- сульфат натрия реагирует с $Ca(OH)_2$, выделяющимся при гидролизе C_3S. Возникающий при этом высокодисперсный гипс реагирует с C_3A быстрее, чем гипс, добавляемый при помоле портландцементного клинкера;
- ускоренное образование кристаллизационного каркаса и сокращение продолжительности индукционного периода в присутствии сульфатов происходят за счет кристаллизации большого количества гидросульфоалюмината кальция (ГСАК);
- образование натрийсодержащего сульфоалюмината кальция состава $4CaO \times 0{,}9Al_2O_3 \times 1{,}1SO_3 \times 0{,}5Na_2O$ при гидратации обычных портландцементов в присутствии сульфата натрия.

Карбонаты натрия (соды) в незначительных дозировках действуют как ускорители твердения, а в больших – как замедлители. Ускорение твердения бетонов и растворов с карбонатом натрия происходит в раннем возрасте, однако в марочном возрасте (28 сут) прочность бетона без добавки превосходит прочность бетона с содой [10].

* Работа выполнена по заданию № 7.1955.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации.
* The work was performed under the task №7.1955.2014/K within the framework of the design part of the state task in the sphere of scientific activity of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Таблица 1

Цемент, г	Песок, г	Melflux, %	Добавка-ускоритель	Дозировка ускорителя,%	В/Ц	Прирост прочности в возрасте 1 сут, %
500	1500	–	–	–	0,51	0
500	1500	0,3	–	–	0,38	39
500	1500	0,3	Na_2SO_4	0,5	0,38	60
500	1500	0,3		1	0,38	131
500	1500	0,3	K_2SO_4	0,5	0,38	80
500	1500	0,3		1	0,38	117
500	1500	0,3	$FeSO_4$	0,5	0,38	69
500	1500	0,3		1	0,38	66
500	1500	0,3	ССС	0,5	0,38	76
500	1500	0,3		1	0,38	92
500	1500	0,3	KCl	0,5	0,38	113
500	1500	0,3		1	0,38	114
500	1500	0,3	$CaCl_2$	0,5	0,38	111
500	1500	0,3		1	0,38	117
500	1500	0,3	$NaNO_3$	0,5	0,38	69
500	1500	0,3		1	0,38	96

Таблица 2

№	Цемент	Песок	Melflux, %	Ускорители	Дозировка ускорителей, %	В/Ц	Прочность, МПа в возрасте	
							1 сут	28 сут
1	500	1500	–	–	–	0,51	9 (0)	36,2 (0)
2	500	1500	0,3	СодСС+ $CaCl_2$	0,5+0,5	0,37	22,9 (150)	51,1 (41)
3	500	1500	0,3	СодСС+ KCl	0,5+0,5	0,37	20,5 (128)	48,5 (34)
4	500	1500	0,3	СодСС+СК	0,5+0,5	0,37	22,7 (152)	50,9 (41)
5	500	1500	0,3	СодСС+НН	0,5+0,5	0,37	24,8 (176)	53,6 (48)

В связи с этим целью работы стало исследование влияния комплексного ускорителя бетона на основе СодСС на твердение цементного камня. Первоначально нами было проведено сравнение эффективности СодСС с известными солями сильных кислот (табл. 1) и использование различных вариантов их парных сочетаний (табл. 2).

Для оценки действия ускорителей изготовляли мелкозернистую бетонную смесь с содержанием суперпластификатора Melflux 0,3%, обеспечивающим расплыв конуса 150 мм при В/Ц=0,38. Результаты совместного действия суперпластификатора и солей-ускорителей представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, ускоряющий эффект добавок зависит от их вида и дозировки: при 0,5% от массы цемента наиболее эффективными являются KCl, $CaCl_2$. При введении 1% – эффективнее оказались соли сульфаты, в то время как хлориды при увеличении дозировки мало изменяют суточную прочность. Так как механизмы ускорения твердения цемента сульфатами и хлоридами различны, были использованы парные смеси отдельных солей с СодСС. Выбор СодСС обусловлен ее относительно низкой стоимостью и достаточным ускоряющим действием на твердение бетона.

Известно [11, 12], что соли – ускорители твердения эффективны при расходе 1,5% и более от массы цемента. С учетом содержания в комплексной добавке пластификатора ее расход становится значительным, поэтому использовали гиперпластификатор на основе поликарбоксилата Melflux при малой дозировке (0,3%), а в парном ускорителе – по 0,5% каждого компонента. Таким образом, дозировка всей комплексной добавки составила всего1,3% от массы цемента (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что комплексное использование различных солей достаточно эффективно, так как суточная прочность во всех случаях увеличивается более чем в два раза. Помимо этого комплексный ускоритель также позволяет увеличить марочную прочность мелкозернистого бетона на 55%. Поэтому можно использовать каждый из приведенных в табл. 2 комплексов добавок (составы №№ 2–5). Следует отметить, что незначительное содержание хлоридов (0,5%) в составах 2 и 3 при расходе комплексного ускорителя 1,3% от веса цемента не будет вызывать коррозии арматурной стали, так как согласно [13] содержание хлористого кальция ограничивается 2% от веса цемента.

Наибольшее значение прочности мелкозернистого бетона наблюдается при совместном использовании СодСС и нитрата натрия (НН). Сравнивая результаты табл. 1 и 2, можно судить об эффекте синергизма при совместном введении этих добавок. Таким образом, получена комплексная добавка (№ 5, табл. 2), увеличивающая прочность бетона в первые сутки на 175%, а через 28 сут – на 48%.

Для оценки влияния комплексной добавки на структурообразование цементного теста были определены сроки схватывания, температура гидратации, пластическая прочность и кинетика твердения цемента. В качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б ОАО «Мордовцемент». Химические добавки вводились с водой затворения. Сроки схватывания цемента определяли по ГОСТ 310.2, температуру гидратации определяли калориметрическим методом, пластическую прочность по методике [14], прочность цементного камня определяли на образцах-кубах

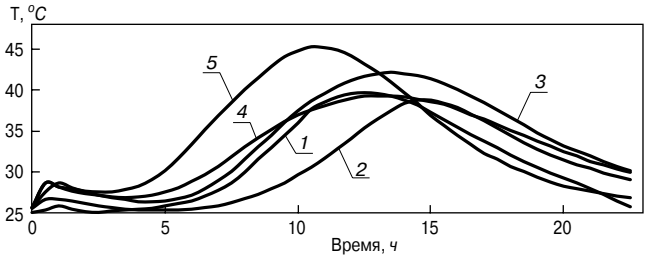

Рис. 1. Температура гидратации цемента: *1* – без добавок; *2* – с Melflux; *3* – с Melflux+СодСС; *4* – с Melflux+$NaNO_3$; *5* – с Melflux+СодСС+ $NaNO_3$

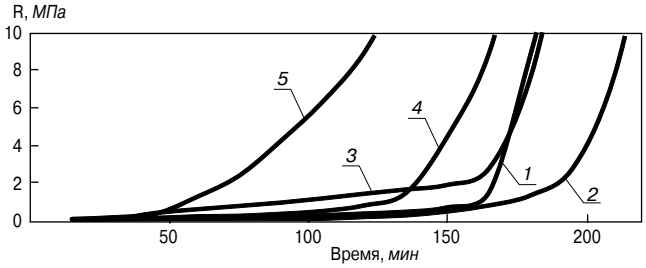

Рис. 2. Пластическая прочность цементного теста: *1* – без добавок; *2* – с Melflux; *3* – с Melflux+СодСС; *4* – с Melflux+$NaNO_3$; *5* – с Melflux+СодСС+ $NaNO_3$

Таблица 3

№ п/п	Состав	Цемент, г	В/Ц	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин
1	Контрольный состав (без добавок)	400	0,27	160	270
2	Melflux	400	0,23	175	285
3	Melflux+СодСС	400	0,24	135	265
4	Melflux+$NaNO_3$	400	0,23	125	240
5	Melflux+СодСС+ $NaNO_3$	400	0,24	115	210

Таблица 4

Состав	Прочность цементного камня, МПа					
	ч			сут		
	12	16	24	3	7	28
Контрольный состав (без добавок)	34	43	60	63	65	97
Melflux	28	30	55	70	73	103
Melflux + СодСС	40	50	68	71	75	107
Melflux + $NaNO_3$	42	48	70	80	82	115
Melflux + СодСС + $NaNO_3$	47	61	79	82	87	124

с ребром 2 см из теста нормальной густоты. Твердение цементного камня проходило в нормально-влажностных условиях.

На первом этапе было определено влияние оптимального состава добавки и ее отдельных составляющих на сроки схватывания цемента (табл. 3).

Видно, что при добавлении Melflux происходит незначительное замедление схватывания цементного теста. Нитрат натрия больше сокращает сроки схватывания, чем СодСС, и не влияет на водопотребность теста. При добавлении СодСС совместно с нитратом натрия наблюдается синергизм действия – наибольшее ускорение схватывания; время начала схватывания сокращается на 40%, а конец схватывания – на 30%.

Сокращение сроков схватывания (табл. 3) связано с увеличением скорости гидратации, которая прослеживается по смещению экзотермических пиков гидратации цементного теста с используемыми добавками (рис. 1).

Виден синергизм действия солей в комплексной добавке: максимум на термометрической кривой выше, чем в случае отдельных компонентов добавки, и гидратация цементного камня начинается раньше.

Известно, что цементное тесто длительное время находится в пластическом состоянии, так как процесс формирования структуры цементного камня протекает относительно медленно [15]. Первый период формирования структуры – период коагуляционного структурообразования – заканчивается через несколько часов. Наиболее интенсивное сокращение коагуляционного периода структурообразования наблюдается при использовании ускорителей твердения. Второй период – период кристаллизационного структурообразования – характеризуется интенсивным ростом прочности теста в сравнительно короткий промежуток времени. Для изучения временных интервалов протекания процессов структурообразования цементного теста исследована кинетика роста прочности с комплексной добавкой и ее отдельными составляющими (рис. 2). Кинетика роста прочности структуры твердеющего пластично-вязкого тела характеризуется предельным напряжением сдвига дисперсной системы, определяемым погружением конуса в твердеющую массу [14].

Из рис. 2 видно, что у состава с комплексной добавкой индукционный период твердения уменьшается в большей степени, чем при использовании ускорителей в отдельности. При использовании комплексной добавки (Melflux+СодСС+НН) индукционный период твердения цементного теста сокращается в три раза.

После набора начальной пластической прочности цементного теста происходит образование кристаллизационной структуры цементного камня, и для оценки прочности цементного камня были проведены испытания образцов через 12, 16, 24 ч и 3, 7, 28 сут твердения в нормально-влажностных условиях. Кинетика набора прочности цементного камня представлена в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что суперпластификатор Melflux замедляет набор прочности цементного камня в первые сутки твердения и увеличивает прочность в последующие сроки за счет высокого водоредуцирующего эффекта. Введение ускорителей в большей степени увеличивает прочность в первые часы твердения (на 30–50%) и в меньшей степени в последующий период. Наибольшей прочностью как в первые часы, так и в марочном возрасте обладает цементный камень с комплексной добавкой, сочетающей суперпластификатор, содосульфатную смесь и нитрат натрия.

Таким образом, показана эффективность применения СодСС в качестве ускорителя твердения портландцемента и бетона на его основе.

Разработан состав комплексной добавки, состоящей из суперпластификатора Melflux и смеси ускорителей. Сочетание в ней СодСС и нитрата натрия увеличивает прочность мелкозернистого бетона в первые сутки на 175%, а на 28-е сут – на 48%. Это связано с ускорением структурообразования цементного камня и снижением В/Ц.

Показан синергизм действия двух ускорителей – СодСС и НН, входящих в состав комплексной добавки, на сокращение сроков схватывания цемента, набор пластической прочности цементного теста, температуру гидратации цементного теста и кинетику набора прочности цементного камня как в первые часы твердения, так и на 28-е сут.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Калашников В.И., Валиев Д.М., Калашников Д.В., Маслова Н.В. Роль тепловой обработки порошково-активированного мелкозернистого бетона для достижения сверхвысокой прочности // *Строительные материалы*. 2013. № 10. С. 10–11.
3. Хозин В.Г., Морозова Н.Н., Сальников А.В. Органоминеральная добавка для беспрогревной технологии цементных бетонов // *Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы I Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона*. Москва. 2001. Кн. 2. С. 1298–1303.
4. Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Влияние комплексного ускорителя твердения на режим тепловой обработки мелкозернистого бетона // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014. № 1. С. 164–169.
5. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. 2-е издание. Ростов-на-Дону: Феникс. 2007. 221 с.
6. Хозин В.Г., Морозов Н.М., Степанов С.В. Влияние гальванического шлама на процессы твердения цементных композиций // *Цемент и его применение*. 2011. № 3. С. 129–131.
7. Морозов Н.М., Боровских И.В., Хозин В.Г., Авксентьев В.И., Мугинов Х.Г. Влияние компонентов песчаного бетона на воздухововлечение при его приготовлении // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2011. № 3. С. 129–133.
8. Калашников В.И., Гуляева Е.В., Валиев Д.М. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2011. № 12. С. 40–45.
9. Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Влияние состава цемента и условий твердения на формирование структуры цементного камня. *Труды VI Международного конгресса по химии цемента*. Москва. 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 281–283.
10. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
11. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние новой комплексной добавки на основные свойства цементных композиций // *Строительные материалы*. 2012. № 6. С. 63–65.
12. Тараканов О.В., Пронина Т.В. Рациональное применение полифункциональных добавок в технологии зимнего бетонирования // *Строительные материалы*. 2009. № 2. С. 10–13.
13. Миронов С.А., Малинина Л.А. Ускорение твердения бетона. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1964. 348 с.
14. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 482 с.
15. Тараканов О.В., Тараканова Е.О. Влияние ускорителей твердения на формирование начальной структуры цементных материалов // *Региональная архитектура и строительство*. 2009. № 2. С. 56–64.

References

1. Bazhenov Y.M. Tekhnologiya betona [The technology of concrete]. Moscow: ASV. 2002. 500 p.
2. Kalashnikov V.I., Valiev D.M., Kalashnikov D.V. Maslov N.V. The role of heat treatment of powder-activated fine concrete in achievement of ultra-high durability. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 10, pp. 10–11. (In Russian).
3. Khozin V.G., Morozov N.N., Salnikov A.V. By organic additive technology without heating cement concrete. *Concrete at the turn of the third millennium: Proceedings of the 1st National Conference on concrete and reinforced concrete*. Moscow. 2001. Vol. 2, pp. 1298–1303. (In Russian).
4. Stepanov S.V., Morozov N.M., Khozin V.G. Influence of complex hardening accelerator for heat treatment of fine-grained concrete. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2014. No. 1, pp. 164–169. (In Russian).
5. Kastornov L.I. Dobavki v betony i stroitel'nye rastvory [Additive in concrete and mortar]. 2 Ed. Rostov-on-Don: Phoenix. 2007. 221 p.
6. Khozin V.G., Morozov N.M., Stepanov S.V. Effect of galvanic sludge processes of hardening cement compositions. *Tsement i ego primenenie*. 2011. No. 3, pp. 129–131. (In Russian).
7. Morozov N.M., Borovskikh I.V., Khozin V.G., Avksentiev V.I., Mugina H.G. Component Effect on sandy concrete air entrainment during its preparation. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2011. No. 3, pp. 129–133. (In Russian).
8. Kalashnikov V.I. Gulyaev E.V., Valiev D.M. Influence of the type of super- and hyperplasticizers reotechnological properties of cement and mineral slurries, powder concrete mixtures and mechanical properties of concrete. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2011. No. 12, pp. 40–45. (In Russian).
9. Butt Y.M., Kolbasov V.M. [Influence of cement and hardening conditions on the structure of cement stone]. *Proceedings of the VI International Congress on the Chemistry of Cement*. Moscow. 1976. Book 2. Vol. 1, pp. 281–283. (In Russian).
10. Moskvin V.M. Ivanov F.M., Alekseev S.N., Guzeev E.A. Korroziya betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity. [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods for their protection]. Moscow: Stroyizdat. 1980. 536 p.
11. Izotov V.S., IbragimovR. A. Influence of the new complex additive on the basic properties of cement compositions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 6, pp. 63–65. (In Russian).
12. Cockroaches O.V., Pronin T.V. Rational use of multifunctional additives in technology winter concreting. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 2, pp. 10–13. (In Russian).
13. Mironov S.A., Malinin L.A. Uskorenie tverdeniya betona [Acceleration of hardening concrete]. 2nd ed. Moscow: Stroyizdat. 1964. 348 p.
14. Butt Y.M., Timashev V.V. Praktikum po khimicheskoi tekhnologii vyazhushchikh materialov [Workshop on chemical technology binders]. Moscow: Vysshaya shkola. 1973. 482 p.
15. Tarakanov O.V., Tarakanova E.O. Effect of hardening accelerators to form the initial structure of cementations materials. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2009. No. 2, pp. 56–64. (In Russian).