

Сердюкова А. А., начальник производственной лаборатории,
ОАО «Завод ЖБК-1»

Рахимбаев И. Ш., инженер,

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ БЕТОНА

i_rahim@mail.ru

Быстротвердеющие бетонные смеси с ускоренным ростом прочности в первые часы и сутки твердения нужны при аварийных работах, а также строительных работах при низких температурах в осенне-зимний период года. К настоящему времени разработано множество составов бетонов со специальными добавками, твердеющих при низких температурах. Ввиду того, что до настоящего времени теория схватывания и твердения цементных систем разработана не до конца, механизм действия добавок – ускорителей схватывания и твердения слабо изучен. В данной статье рассмотрен механизм действия ускорителей схватывания и твердения цементной матрицы бетона.

Ключевые слова: добавки – ускорители схватывания и твердения, цементная матрица бетона, механизм действия ускорителей схватывания и твердения, растворимость соединений.

Быстротвердеющие бетонные смеси с ускоренным ростом прочности в первые часы и сутки твердения нужны при аварийных работах, а также строительных работах при низких температурах в осенне-зимний период года. К настоящему времени разработано множество составов бетонов со специальными добавками, твердеющих при низких температурах [1, 2].

Из неорганических ускорителей схватывания и твердения отметим CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaS_2O_3 , NaCNS , AlCl_3 и др. [3].

Из органических ускорителей схватывания следует упомянуть о триэтаноламине, моносахарах в повышенных дозировках [4]. Особенно сильными ускорителями схватывания портландцемента являются пирокатехин, пирогаллол, кверцетин, морин [3, 4].

Ввиду того, что до настоящего времени теория схватывания и твердения цементной матрицы бетона [5] разработана не до конца, механизм действия этих добавок слабо изучен.

В работе [6] показано, что адсорбция замедлителей схватывания на гидратирующихся частицах вяжущего происходит таким образом, что молекулы органических добавок ориентируются наружу в сторону жидкой фазы своими отрицательно заряженными функциональными группами.

У ускорителей схватывания при этом в сторону поровой жидкости направлены либо положительно заряженные функциональные группы, либо гидрофобные. Изложенное выше схематически изображено на рисунке 1.

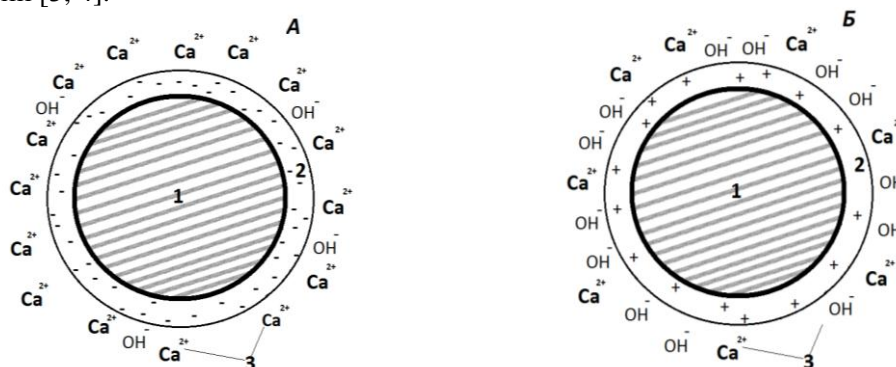


Рис. 1 Схема строения гидратирующихся на ранней стадии частиц вяжущего, покрытых пленкой гидратных новообразований:

1 – гидратирующаяся частица вяжущего, 2 – тонкая пленка гидратных новообразований, 3 – противоионы, создающие двойной электрический слой: А – отрицательно заряженная (замедлители схватывания), Б – положительно заряженная (ускорители схватывания) пленка гидратных новообразований

В работе [6] показано, что в первом случае, когда снаружи располагаются отрицательно заряженные функциональные группы модификатора, при достижении концентрации этих групп критической величины, они, из-за электростатического притяжения, тормозят отрыв положи-

тельно заряженных ионов кальция от отрицательно заряженной частицы и переход их в жидкую фазу. Это приводит к возникновению индукционного периода при гидратации портландцемента, когда взаимодействие с водой почти прекращается. Сходный механизм действия

имеет место и при использовании неорганических замедлителей схватывания, таких как гипс, фосфат и борат натрия. При этом, **чем менее растворимо соединение аниона добавки с ионами Ca^{2+} , тем сильнее она замедляет схватывание цементного теста.**

Механизм действия ускорителей схватывания, по-видимому, несколько сложнее.

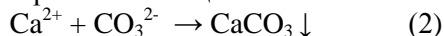
Органические добавки – ускорители схватывания, такие как триэтаноламин, пирокатехин и пирогаллол, по крайней мере, не блокируют выход ионов кальция и продуктов гидратации в жидкую фазу. Кроме того, эти добавки образуют высокорастворимые соединения с ионами входящих в клинкерные минералы компонентов [6]. Это приводит к тому, что пленка гидратных новообразований при вводе органических ускорителей схватывания в той или иной степени растворяется и перестает тормозить процесс гидратации.

При анализе механизма действия неорганических электролитов на гидратацию и схватывание цементного теста можно применить уравнение массопереноса:

$$dm/dt = D \cdot \frac{S}{L} \cdot (C_{Ca^{2+}}^{пов.} - C_{Ca^{2+}}^{ж.ф.}), \quad (1)$$

где dm/dt – скорость поступления ионов Ca^{2+} в жидкую фазу, кг/с; D – коэффициент диффузии ионов Ca^{2+} в жидкой фазе, m^2/c ; S – поверхность пленки новообразований, m^2 ; L – толщина пристенного пограничного слоя, m^2 ; $C_{Ca^{2+}}^{пов.}$ – концентрация ионов Ca^{2+} в поверхностном слое гидратов, $кг/м^3$; $C_{Ca^{2+}}^{ж.ф.}$ – концентрация ионов Ca^{2+} в объеме жидкой фазы (поровой жидкости), $кг/м^3$.

Добавки неорганических электролитов оказывают двойное влияние на разность концентраций ионов кальция у поверхности $C_{пов.}$ и в порах жидких гидратных новообразований $C_{ж.ф.}$. При вводе ускорителей схватывания, например поташа K_2CO_3 , кальцинированной соды и т.п. величина $C_{Ca^{2+}}^{ж.ф.}$ резко снижается, т.к. ионы кальция в ней осаждаются в виде очень слабо растворимого карбоната кальция:



Благодаря этому при вводе $NaCO_3$ и K_2CO_3 разность концентраций ионов кальция в уравнении (1) резко возрастает, что ускоряет гидратацию всех клинкерных минералов и сокращает сроки схватывания.

Есть основание полагать, что при вводе солей, кальциевые соли которых обладают высокой растворимостью, имеет место обратный перенос анионов Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, CNS^- и других из поровой жидкости бетонной смеси в сторону пленки гидратных новообразований, которые

покрывают гидратирующиеся частицы вяжущего.

Такие добавки, как $CaCl_2$, $NaCl$ и другие галогениды одно- и двухвалентных элементов, повышают растворимость содержащих кальций продуктов гидратации портландцемента. Если без ввода указанных добавок верхнее значение растворимости $Ca(OH)_2$ при температуре $20^\circ C$ составляет $1,6$ г/л по $Ca(OH)_2$, то при наличии ионов хлора эта величина возрастает на полтора-два порядка и достигает десятков г/л.

В связи с этим «емкость» гидратной фазы по ионам кальция значительно увеличивается, что ослабляет «запорный» эффект последних в двойном электрическом слое гидратирующихся цементных частиц. Поэтому галогениды и нитраты натрия являются ускорителями схватывания цементных систем, но более слабыми, чем карбонаты.

Отдельные элементы изложенной схемы действия добавок на гидратацию портландцемента рассматривались и ранее [7, 8]. Однако при этом не были сформулированы следствия из изложенной выше рабочей гипотезы.

Известно, что сильные ускорители схватывания (карбонаты, гидроксиды K , Na и др.) снижают прочность цементного камня. При этом синтез гидратных новообразований происходит в условиях невысоких пересыщений по гидроксиду кальция, что препятствует формированию кристаллизационных связей между гидратными частицами, снижая прочность цементного камня.

Электролиты – ускорители твердения ($CaCl_2$, Na_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$) увеличивают концентрацию ионов Ca^{2+} в жидкой фазе цементных систем. При этом в условиях высокого пересыщения ионов, входящих в состав основного связующего цементного камня – гидросиликатов кальция – формируется максимальное количество связей между частицами. В связи с этим, чем выше растворимость кальциевой соли, тем сильнее она повышает прочность камня.

Рассматривая растворимость $CaCl_2$, $Ca(S_2O_3)_2$, $Ca(CNS)_2$, $CaSO_4$ легко убедиться, что в этом ряду слева направо она резко падает [9].

Японскими исследователями установлено, что эффективность натриевых солей неорганических кислот как ускорителей твердения цементной матрицы бетона падает в следующем порядке по убыванию этого показателя [9]: $Cl^- < S_2O_3^{2-} < CNS^- < SO_4^{2-}$, что подтверждает изложенную нами гипотезу. Из нее следует, что представляют интерес как ускорители твердения

цементобетона такие добавки, как уксуснокислый натрий, бромиды и йодиды одновалентных элементов и другие.

В последние годы, в связи с отрицательным действием ионов хлора на стойкость арматуры, CaCl_2 и NaCl практически не используются. В связи с этим актуальна проблема поиска новых химических добавок, в том числе неорганических электролитов, не содержащих ионов хлора.

К числу добавок, отрицательно действующих на пассивирующее свойство бетона по отношению к стальной арматуре, на коррозионную стойкость бетонов, эксплуатируемых в условиях влажного и мокрого климата, бетонов, подвергающихся электрокоррозии, на коррозионную стойкость инъекционных растворов и растворов для замоноличивания швов и стыков железобетонных конструкций, следует отнести роданид и тиосульфат натрия, так как они содержат в своем составе серу, способную вступать во взаимодействие с железом с образованием сульфидов FeS_n , где $n = 1-2$.

В настоящее время не делается различий между ускорителями твердения, применимыми при пониженных температурах, в нормальных условиях и при термообработке, хотя, по видимому, при изменении температурных условий эффективность добавок меняется по-разному. Те добавки, растворимость кальциевых солей которых мало зависит от температуры, практически одинаково эффективны как при отрицательных температурах, так и при термообработке бетона. К их числу можно отнести NaCl . Растворимость сульфата кальция с повышением температуры падает, так что эффективность гипса при повышении температуры не возрастает.

Для оценки влияния низких положительных и отрицательных температур на эффективность ускорения сроков схватывания и твердения цементобетонных возможно использовать криоскопические константы неорганических соединений. К сожалению, в современной справочной литературе недостаточно данных о них, что в большинстве случаев не позволяет производить обоснованный прогноз влияния температуры на сроки схватывания и твердения цементных систем.

Тем не менее, в справочной литературе имеются отдельные сведения, на основе которых можно прогнозировать влияние температур на ускорение твердения цементных систем.

Бромиды и йодиды кальция и натрия существенно эффективнее хлоридов при температуре 0°C , а с повышением температуры их преимущество растает.

Схожие прогнозы на основе изложенных теоретических представлений возможны и по другим аспектам применения химических добавок – электролитов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология и методы зимнего монолитного и приобъектного бетонирования / Э.И. Батяновский, Н.М. Голубев, В.В. Бабицкий, М.Ф. Марковский. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 232 с. – ISBN 978-5-93093-620-9
2. Миронов С. А. Теория и методы зимнего бетонирования. 3-е изд. перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1975. - 700 с. – М 30209-678/047 (01) -75
3. Рахимбаев, Ш.М. Регулирование технологических свойств тампонажных растворов - Ташкент: Фан, 1976. - 159 с.
4. Рахимбаев Ш.М., Баш С.М. К вопросу о влиянии органических веществ на срок схватывания портландцемента // ЖПХ. М. – 1968. - №12. - С. 43-51.
5. Лесовик, В.С. Геоника / В.С. Лесовик. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – 213 с.
6. Рахимбаев, Ш.М. О природе индукционного периода при гидратации вяжущих веществ // Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений. Междунар. конф., Белгород, 4 мая 1997 г. / Белгородская гос. техн. академия строительных материалов. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. - С. 7-9.
7. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон: справочное пособие - М.: Стройиздат, 1973. - 205 с. – ISBN 5-274-00208-0
8. Батраков, В.Г. Модификаторы бетона. Новые возможности // Материалы I Всероссийской конференции по бетону и железобетону. – М.: 2001. – С. 184-187.
9. Чулкова И.Л. Повышение эффективности строительных компонентов с использованием техногенного сырья регулированием процессов структурообразования: дис. д-р техн. наук : 05.23.05 / Чулкова Ирина Львовна. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. - 322 с. – 05201150652