

УДК 691.32

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РАСШИРЯЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

канд. техн. наук, доц. И.П. ПАВЛОВА
(Брестский государственный технический университет)

Представлены результаты опытных исследований влияния пластифицирующих добавок на прочностные характеристики и собственные деформации расширяющихся цементных систем. Исследования проведены с целью выбора оптимальных пластификаторов для получения напрягающих бетонов или бетонов с компенсированной усадкой.

Ключевые слова: цементные системы, пластифицирующие добавки, прочностные характеристики, бетоны с компенсированной усадкой.

Введение. Развитие технологии цементных композитов привело к получению высококачественных бетонов [1; 2], но не избавило их от главного недостатка – усадки. Одним из наиболее перспективных направлений решения данной проблемы является применение бетонов на основе расширяющихся вяжущих. Высокие значения характеристик, присущие бетонам на расширяющихся вяжущих, позволили с успехом применять их в различных областях строительства. Особенно эффективно применение таких бетонов в конструкциях и сооружениях, к которым предъявляются повышенные требования по трещиностойкости, водонепроницаемости и долговечности [3].

В Республике Беларусь на протяжении ряда лет ведутся целенаправленные исследования расширяющихся и напрягающих цементов [4], бетонов и самонапряженных конструкций.

Применение бетонов с высокими эксплуатационными качествами, которые помимо высоких прочностных показателей способны компенсировать усадочные деформации, возникающие в твердеющих цементных системах, и (или) развивать самонапряжение, обязывает владеть механизмами управляемого структурообразования, в том числе с учетом влияния эффективных пластификаторов.

Механизмы взаимодействия в системе «цемент – пластификатор»¹

Процесс гидратации цемента – сложное комплексное физико-химическое явление. Несмотря на обширные экспериментально-теоретические исследования, до настоящего времени полностью не разъяснен. Проблема становится еще более сложной в случае, когда к исходному цементу дополнительно вводят химические добавки, а также мелко- и ультрадисперсные наполнители.

В работах [5–11] показано, что пластификаторы не только оказывают влияние на развитие процесса гидратации цементной системы, но и способны образовывать химические связи, или «встраиваться» в структуру продуктов гидратации, что приводит к модификации последних. Кроме того, в зависимости от типа пластификатора наблюдается их различная адсорбционная способность с цементами идентичного химического и минералогического состава. Наиболее выраженную адсорбционную способность к пластификаторам показывают алюминатные фазы клинкера C_3A , C_4AF . Вследствие того, что C_3A является клинкерной фазой, гидратация которой протекает наиболее активно в начале процесса, она, очевидно, выступает в качестве наиболее важной фазой при изучении взаимодействия «цемент – пластификатор». В связи с этим исследования пластифицирующих добавок в данной работе в основном выполнены на высокоалюминатных напрягающих цементах (НЦ), механизм расширения которых реализуется через образование этtringита.

Действие всех добавок-пластификаторов заключается в том, что они влияют на механизм гидратации и твердения цементного камня, модифицируя состав, механизм зародышеобразования и роста гидратных структур, физическую микроструктуру цементных систем, их физико-технические, технологические и эксплуатационные свойства. Очевидно, что обоснованный выбор пластификатора с соответствующей химической структурой обеспечит целенаправленное воздействие на механизм гидратации минеральных вяжущих веществ с целью придания цементным системам требуемых свойств.

Различные по своей гидrolитической активности минералы цементного клинкера образуют гидратные оболочки с существенно различающейся адсорбционной способностью, так что адсорбция молекулярных соединений пластификатора на поверхностях гидратированных зерен имеет ярко выраженный селективный характер. В первую очередь адсорбция происходит на гидратированных алюминатных фазах, при этом наблюдается укрупнение силикатных фаз. Это особенно пагубно сказывается на микроструктуре

¹ Здесь и далее по тексту под пластификатором подразумевается пластифицирующая добавка I группы по эффективности (коммерциализованное название супер- и гиперпластификатор).

бетона, получаемого с использованием высокоалюминатных (расширяющихся) цемента, содержащих до 40% алюминатной составляющей. При этом иногда возникают серьезные проблемы, связанные с замедлением схватывания, так как пластификатор, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, препятствует их растворению и гидратации.

Если при использовании традиционных поверхностно-активных веществ (ПАВ) диспергация частиц обусловлена силами электростатического характера, оцениваемыми ξ -потенциалом, то применение длинных полимерных цепей создает условия отталкивания, определяемые в большей степени геометрической структурой молекулы пластификатора.

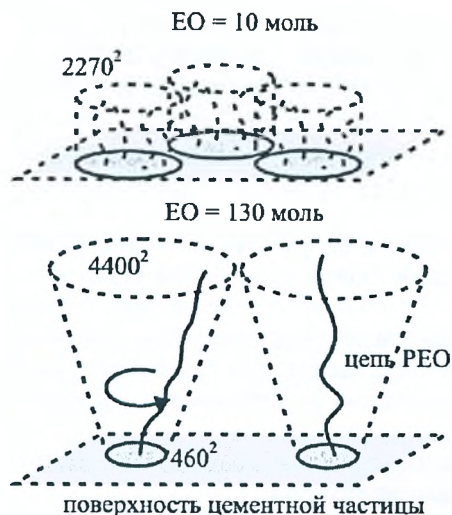
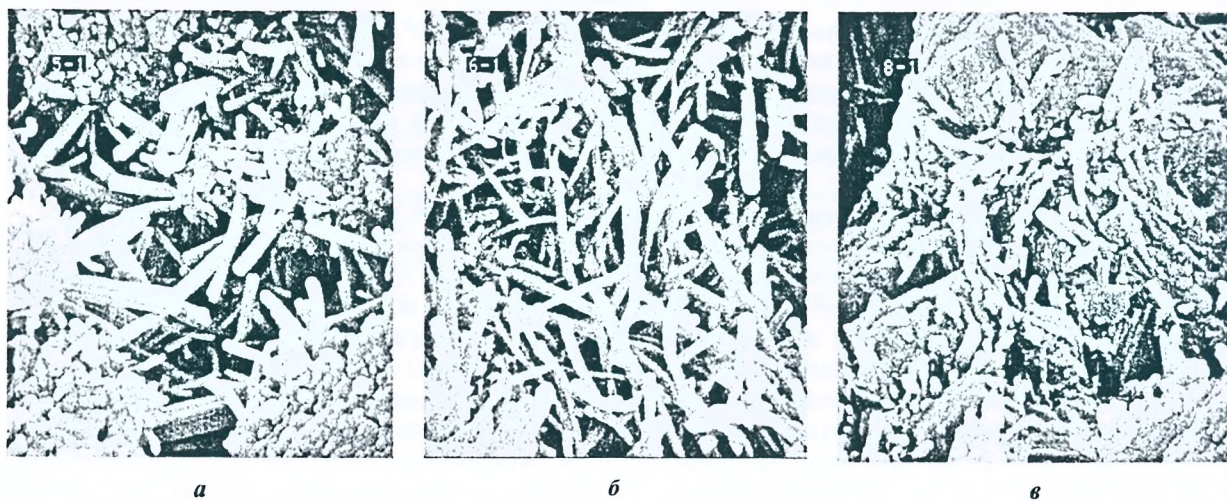


Рисунок 1. – Адсорбция пластификаторов с различной длиной цепи на поверхности цементной частицы

Исследования показали, что молекулы поликарбоксилатного пластификатора с длинными PEO-цепями, адсорбируясь одним концом на поверхности частицы, располагаются вертикально к плоскости гидратирующей поверхности либо под углом к ней и могут изменять свое положение в области, имеющей форму обратного конуса (рис. 1). В этом случае адсорбционная площадь цементной частицы (посадочная площадка) меньше, поэтому она легче гидратируется, а следовательно, в меньшей степени способствует замедлению схватывания.

Напротив, с низкой молекулярной массой ПАВ адсорбируются на поверхности частиц плотнее и замедляют процессы гидратации, ограничивая растворение частиц.

Современные исследования свидетельствуют о том, что пластификатор не только адсорбируется на цементных частицах, но может встраиваться в гидратирующие алюминатные фазы [12]. Начальная быстрая адсорбция пластификатора приводит к изменению модификаций этtringита (рис. 2) [14]. При отсутствии пластификатора этtringит представлен главным образом иглоподобными кристаллами длиной около 10 мкм. При введении пластификатора размеры кристаллов уменьшаются (< 10 мкм) и их рост замедляется. Если удлинение сроков схватывания вызвано только снижением скорости растворения цементных частиц, нет причин для того, чтобы наблюдался какой-либо регресс в процессе кристаллизации этtringита и прекращалось его формирование. Наоборот, количество образующегося этtringита должно с течением времени медленно увеличиваться при растворении. Однако в реальности цементная паста медленно трансформируется в гель, который не содержит обычных типов этtringита [14]. Возможно, что в течение этого периода формирующиеся новообразования имеют включения из молекул пластификатора, и поэтому кристаллическая структура этtringита периодически разрушается (длинный кристалл игольчатой формы сформироваться не может, а все время распадается на более мелкие, или вообще не формируется).



а – образец из напрягающего цемента без пластификатора;
б – напрягающий цемент + пластификатор поликарбоксилатного типа (0,8% по массе);
в – напрягающий цемент + пластификатор на основе солей нафталинформальдегидных соединений (ПАВ) (0,6% по массе в перерасчете на сухое вещество)

Рисунок 2. – Модификации этtringита при отсутствии (а) и введении (б, в) пластификатора [14]

Этtringит вновь начинает образовываться на пятые-седьмые сутки, что, скорее всего, связано с блокирующим эффектом пластификатора, который тормозил или полностью дезорганизовывал его рост и теперь больше не оказывает влияния. Отсюда возникает вопрос, что произошло с пластификатором по окончании пластифицирующего эффекта. Среди ряда гипотез о предположительном разрушении молекулярных соединений пластификатора щелочной средой поровой жидкости, формировании сложных органоминеральных гидратов, защемлении между контактирующими гидратными новообразованиями наиболее вероятным представляется все же разрушение высокомолекулярных соединений пластификатора. Что и подтверждается дальнейшим «классическим» ходом гидратации.

Существует достаточно тесное взаимодействие между соединениями пластификатора и формируемыми «зародышами» этtringита. Возможно, что «зародыши» этtringита – некое аморфоподобное (плохо закристаллизованное) вещество, хорошо потребляющее пластификатор [14]. Присутствие пластификатора привело к существенной модификации морфологии этtringита. Как следует из исследований [9; 13], кристаллы этtringита, рост которых происходит в присутствии пластификатора, имеют морфологию, совершенно отличную от традиционной. В присутствии пластификатора кристаллы этtringита представляют собой мелкие массивные образования, далекие по форме от иглоподобных.

В связи с существенной разницей «площадки посадки» пластификатора поверхностно-активного принципа действия и пластификатора с принципом действия, основанным на стерическом эффекте, наблюдаются и существенные различия на ранней стадии гидратации. Молекулы пластификатора адсорбируются не только на составляющих цементной системы, но также и на кристаллических зародышах первичных гидратов. Рост кристаллов этtringита приостанавливается (тормозится) так быстро, как только образуются их зародыши. При этом в дальнейшем иглоподобные кристаллы образовываться не могут, а наблюдается формирование в аморфоподобной пасте массивных кластеров мелкого этtringита. Однако когда блокирующее влияние пластификатора исчерпывается, кристаллы этtringита могут продолжать рост, приобретая обычную иглоподобную форму.

Экспериментальные исследования

Для проверки рабочей гипотезы о селективном действии пластификаторов на высокоалюминатные цементные системы апробирован ряд пластификаторов поликарбоксилатного типа с принципом действия, основанном на стерическом эффекте: ПК1²; ПК2; ПК3; ПК4.

Основная причина несовместимости пластификаторов на основе ПАВ с высокоалюминатными цементами состоит в высокой адсорбирующей способности аллюминатной фазы цементного клинкера и адсорбционной активности пластификаторов. Но для сравнения в качестве базового пластификатора был выбран пластификатор поверхностно-активного типа ПАВ. В связи с тем, что первые четыре из перечисленных выше пластификаторов относятся к группе поликарбоксилатных, в некоторых экспериментальных исследованиях, прогнозируя схожесть эффектов, был исследован только Реламикс ПК.

Исследования проводились на образцах из цементно-песчаного раствора состава 1:1 (линейное расширение и самонапряжение) и 1:3 (прочностные показатели) [4]. Водоцементное отношение для базовых образцов на портландцементе и напрягающем цементе подбиралось исходя из условий достижения стандартного расплыва конуса 106...115 мм.

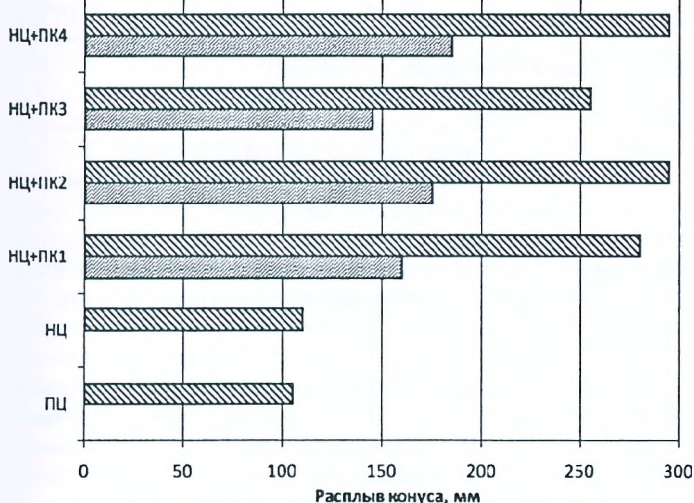


Рисунок 3. – Влияние вида и дозировки пластификатора на величину расплыва конуса

▨ max, % ▨ min, %

Соответственно, В/Ц для образцов на ПЦ составило 0,42; для образцов на НЦ – 0,44. Изменение расплыва конуса в зависимости от вводимого пластификатора и дозировки последнего (пластификаторы вводились в минимальном и максимальном рекомендуемом производителем количестве) показано на рисунке 3. Видим, что введение пластификаторов даже в минимально рекомендуемом количестве приводит к увеличению удобоукладываемости на 30...65% в зависимости от вида пластификатора, увеличение же дозировок до максимальных увеличивает показатели удобоукладываемости более чем в 2,5 раза. Следует отметить, что рекомендуемые различными производителями дозировки практически идентичны и находятся в пределах от 0,4% (min) до 2% (max),

² Во избежание рекламы продуктов, коммерческие названия скрыты под аббревиатурой ПК1...ПК4, ПАВ.

исключение составляет только ПКЗ (0,2% (min)...1% (max)). Однако при разнице в количестве вводимого пластификатора в 2 раза, разница в показателях пластичности находится в пределах 20%.

Собственные деформации

Количество расширяющейся добавки (РД) в НЦ подбиралось исходя из обеспечения максимального эффекта расширения. Поскольку в условиях строительства в основном используются цементы с долей расширяющейся добавки 15%, то для исследований был принят НЦ с 15% РД в его составе.

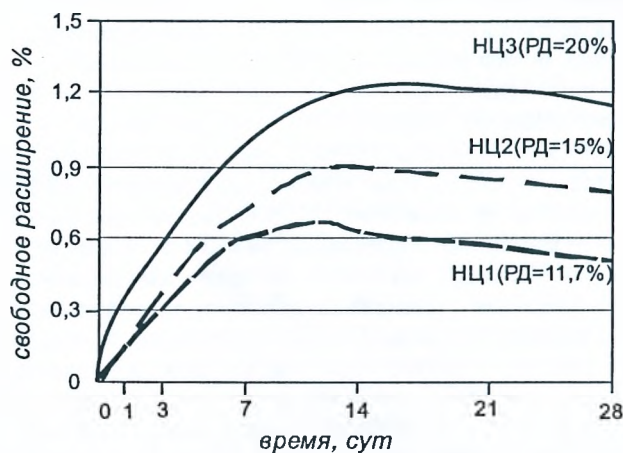


Рисунок 4. – Линейное расширение образцов, изготовленных из напрягающего цемента с различным количеством расширяющейся добавки

Добавки поликарбоксилатных пластификаторов более эффективны по сравнению с пластификаторами поверхностно-активного типа с точки зрения сохранения энергоактивности напрягающего цемента. Отклонение значений свободного линейного расширения и самонапряжения при использовании поликарбоксилатного пластификатора составляет порядка 10% (от значений в «бездобавочных» образцах), тогда как наличие ПАВ приводит к более чем 50%-й потере исходного энергетического потенциала вяжущего (рис. 5).

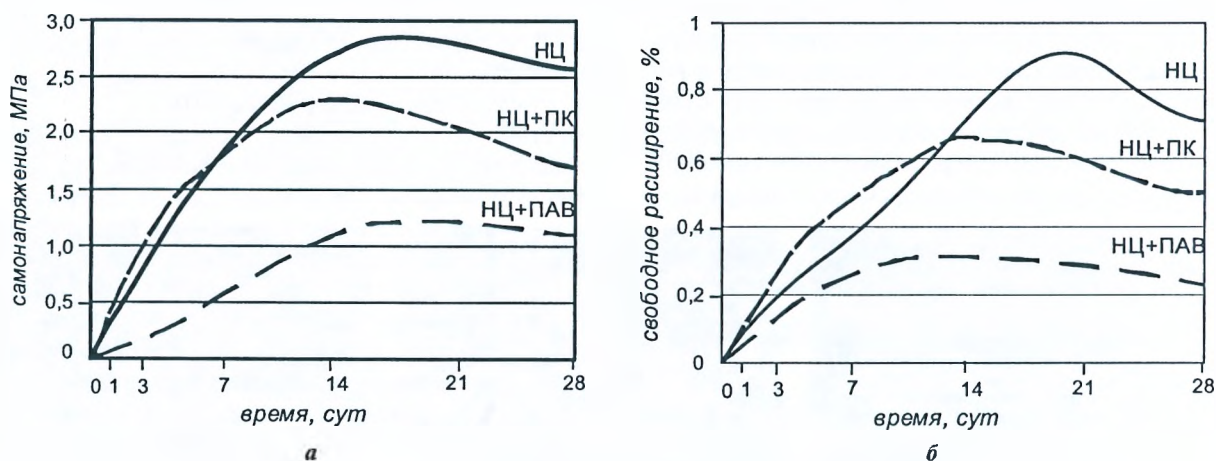


Рисунок 5. – Влияние пластификаторов ПК и ПАВ на самонапряжение (а) и свободное расширение (б) образцов, изготовленных на напрягающем цементе

Прочность

Кинетика набора прочности образцов, изготовленных с применением пластификаторов на основе поликарбоксилатов, предположительно указывает на изменение физико-химических процессов твердения и структурообразования цементного камня: начальная скорость набора прочности замедлена, однако конечные значения практически не отличаются, а в ряде случаев существенно превосходят значения базовых образцов (рис. 6). Такой эффект наблюдается как в расширяющихся системах с минимальным содержанием пластификатора, так и с максимальным. При этом рост прочности пропорционален дозировке вводимого пластификатора. Изменение кинетики набора прочности можно связывать с изменением растворимости исходных зерен портландцемента при замедлении образования оболочки C-S-H и преобладанием механизма кристаллизации из раствора. Вместе с тем кристаллизационный механизм твердения может быть обусловлен и наличием в системе поверхностно-активных веществ, которые спо-

собствуют диспергации цементной системы, что также усиливает растворимость некоторых минералов со смещением фронта кристаллизации в поровый раствор.

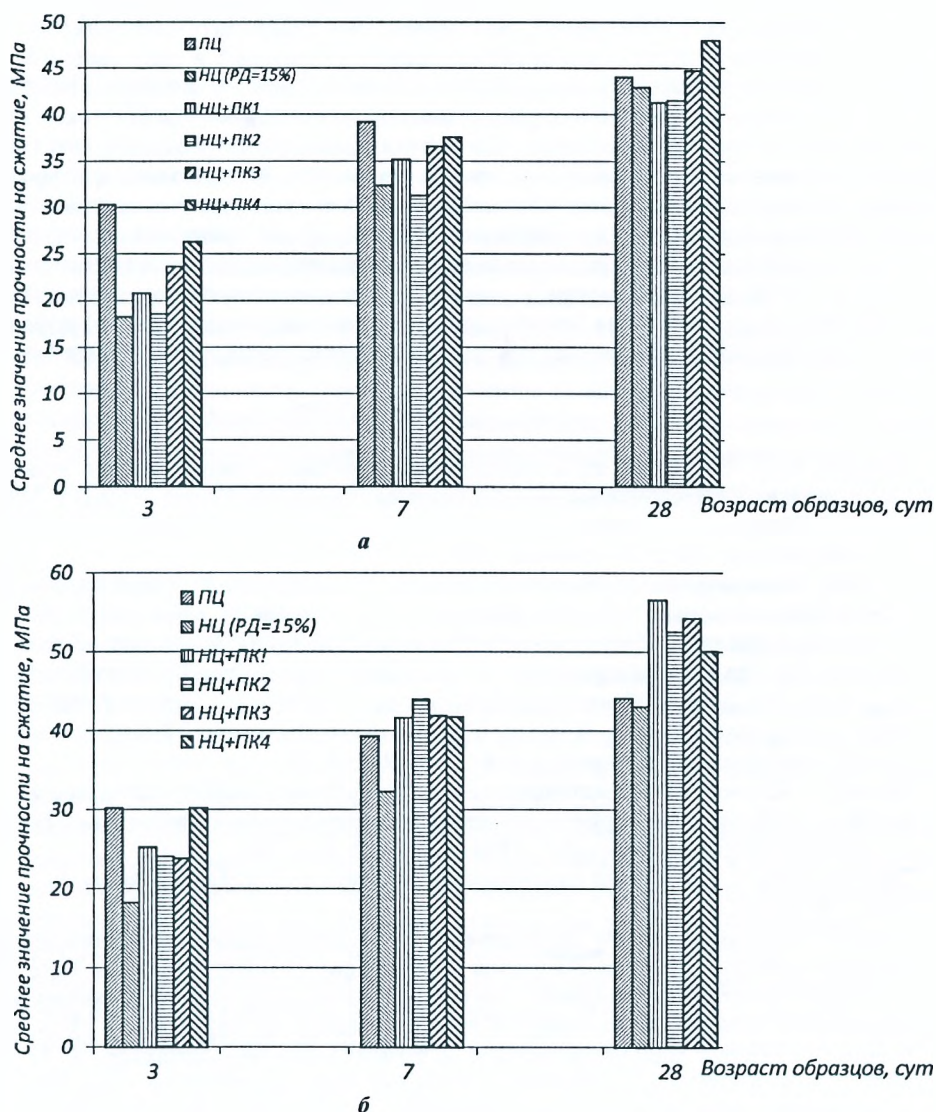


Рисунок 6. – Прочность на сжатие экспериментальных образцов при минимальных (а) и максимальных (б) дозировках исследуемых пластификаторов

В работе [14] показано, что снижение прочности при кристаллизации из раствора может быть обусловлено спонтанным неупорядоченным возникновением кристаллических контактов, а также образованием большого количества микрогеля без его последующего отвердевания. Согласно [14], улучшить прочностные характеристики таких систем можно, применяя повторную вибрацию, которая вызывает разрушение слабых первичных контактов и пространственную перегруппировку цементных частиц в более плотную и стабильную упаковку. Замедление набора прочности образцов в присутствии пластификаторов может быть также вызвано блокированием цементных частиц адсорбционными оболочками полимеров. С другой стороны, при наличии длинных полимерных цепей возможна реализация стерического эффекта, когда при минимальной посадочной площадке достигается стабильное диспергирование и при этом не блокируется поверхность частицы. Происходит свободное растворение частицы с односторонним движением растворенных ионов в поровый раствор, где при взаимодействии с другими продуктами растворения происходит кристаллизация гидратов.

Выводы

1. Кинетика набора прочности образцов, изготовленных с применением поликарбоксилатных пластификаторов, указывает на изменение физико-химических процессов твердения и структурообразования цементного камня: начальная скорость набора прочности замедлена, однако конечные значения практически не отличаются, а в ряде случаев существенно превосходят значения базовых образцов. Изменение кинетики набора прочности связано с изменением растворимости исходных зерен портландцемента при

замедлении образования оболочки C-S-H и преобладанием механизма кристаллизации из раствора. Эффект роста прочности возрастает с увеличением дозировок.

2. Поликарбоксилатные пластификаторы позволяют снизить деформации усадки либо повысить итоговые деформации расширения в расширяющихся цементных системах, что выгодно отличает их от пластификаторов поверхностно-активного действия, которые в силу своего блокирующего действия на зерна алюминатов препятствуют росту этtringита (основного источника расширения).

3. Что касается вариации в деформативно-прочностных и энергетических характеристиках расширяющихся систем, модифицированных пластификаторами поликарбоксилатного типа различных производителей, то можно констатировать, что колебания свойств незначительны, а эффект, оказываемый пластификаторами различных производителей, схож. Незначительные различия в характеристиках исследуемых составов можно отнести к статистическому шуму при проведении исследований.

4. Применение пластификаторов поликарбоксилатного типа позволит, получая смеси с заданными параметрами удобоукладываемости, в том числе самоуплотняющиеся, сохранить основные показатели энергоактивности напрягающих бетонов, такие как самонапряжение или (и) деформации линейного расширения, что, бесспорно, раздвигает границы применения таких эффективных бетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блещик, Н.П. Особенности и технические проблемы новых видов конструкционных бетонов / Н.П. Блещик // Строительная наука и техника : науч.-техн. журн. – Минск, 2005. – № 1. – С. 55–64.
2. Тур, В.В. Направления развития цементного бетона в третьем тысячелетии / В.В. Тур // Архитектура и строительство. – № 5, 6. – Минск, 2003.
3. Тур, В.В. Самонапряженный железобетон: исследования, опыт и перспективы применения / В.В. Тур // Строительная наука и техника : науч.-техн. журн. – Минск, 2005. – № 1. – С. 65–72.
4. Цемент напрягающий. Технические условия : СТБ 1335-2002. – Минск : Стройтехнорм, 2003. – 14 с.
5. Andersen, P.J. The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and of cement / P.J. Andersen, M.D. Roy, J.M. Gaidis // Cement and Concrete Research. – 1988, 18(6). – P. 980–986.
6. Effect of the gypsum state in industrial cements on the action of superplasticizers / F. Basile [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1987, 17. – P. 715–722.
7. Beaupré, D. Rheology of high performance shotcrete / D. Beaupré. – 1994, University of British Columbia (Canada).
8. Bensted, J. Effects of the clinker – gypsum temperature upon early hydration of Portland cement / J. Bensted // Cement and Concrete Research. – 1982, 12(3). – P. 341–348.
9. Tagnit-Hamou, A. Cement and superplasticizer compatibility / A. Tagnit-Hamou, P.C. Aitcin // World Cement. – 1993. – P. 38–42.
10. Bonen, D. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss / D. Bonen, S.L. Sarkar // Cement and Concrete Research. – 1995, 25(7). – P. 1423–1434.
11. Bradley, G. Water soluble polymers: The relationship between structure, dispersing action, and rate of cement hydration / G. Bradley, M. Howarth // Cements, Concrete and Aggregates. – 1986, 8(2). – P. 68–75.
12. Brengel, K. Mixture optimization of HPC in view of autogenous shrinkage / K. Brengel, J. de Vries // Proc. 5th Int. Symp. on Utilization of High Strength / High Performance Concrete, Sandefjord (1999). – P. 1041–1050.
13. Uchikawa, H. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste / H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanchara // Cement and Concrete Research, 1995, 25(2). – P. 353–364.
14. Исследовать физико-химические и технические характеристики цементных бетонов, модифицированных сульфированным полимеризатом на основе нефтяной фракции C₉, для разработки отечественного пластификатора и провести расширенные производственные испытания : отчет о НИР (заключ.) / Брест. гос. техн. ун-т. – Брест, 2005. – 196 с. – ГПНИ 11, № гос. пер. 20023232.
15. Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates / V. Fernon [et al.] // 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 1997, Rome. – P. 225–248.

Поступила 02.12.2016

SUPERPLASTISIZERS INFLUENCE ON EXPANSIVE CEMENTITIOUS SYSTEMS PROPERTIES

I. PAULAVA

In article experiment researches results of influence different superplasticizers on strength properties and self strains of expansive cementitious systems are presented. Current efforts were spent with the purpose for destination of optimal superplasticizers for reception of self-stressing concrete or shrinkage-compensating concrete.

Keywords: cement system, a plasticizer, strength properties, concrete with compensated shrinkage.