

34. Nadeau J. C. A Multiscale Model for effective moduli of concrete incorporating ITZ water-cement ratio gradients, aggregate size distributions, and entrapped voids. // *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003. – pp. 103-113.
35. Neubauer C. M., Jennings H. M., Garboczi E. J. A Three-Phase Model of the Elastic and Shrinkage Properties of Mortar. // *Adv. Cem. Res.* 4, (1996). – pp. 6-20.
36. Radocea A. Autogenous volume change of concrete at very early age. // *Magazine of Concrete Research*, vol. 50, N 2, 1990 – pp. 107-113.
37. Ramesh G., Sotelino E., and Chen W. Effect of Transition Zone on Elastic Stresses in Concrete Materials. // *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 10, № 4., 1998. – pp. 275-282.
38. Scrivener K. L. and Gartner E. M. Microstructural Gradients in Cement Paste Around Aggregate Particles in Bonding in Cementitious Composites, 1988. – pp. 77-86.
39. Scrivener K. L., Bentur A., and Pratt P. L. Quantitative Characterization of the Transition Zone in HSC. // *Adv. Cem. Res.* 1, (1988). – pp. 230-237.
40. Scrivener K. L., Crumbie A. K., and Pratt P. L. A Study of the Interfacial Region between Cement Paste and Aggregate in Concrete in *Bonding in Cementitious Composites*, 1988. – pp. 87-88.
41. Timoshenko S. P., Goodier J. N. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, New York, 1970.
42. Torquato S. Bulk Properties of Two-Phase Disordered Media. // *J. Chem. Phys.* –1984. – pp. 5079-5088.
43. Winslow D.N., Cohen M.D., Bentz D.P., Snyder K.A., and Garboczi E.J. Percolation and Pore Structure in Mortars and Concrete. // *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 1994. – pp. 25-37.
44. Zhang L., Su M.Z. Properties and use of high-strength concrete with ferro-alluminate cement. // *Concrete and Cement Products, China*, 1994 – N 6.

УДК 666.972.16

Д.И. Сафончик, В.В. Бозылев

## СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР СПБ ДЛЯ БЕТОНОВ, ПОЛУЧЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Возросшие требования к эксплуатационным свойствам бетонов в условиях современного строительного производства ставят задачу совершенствования технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий, обеспечения высоких темпов их производства при низких энергозатратах. Достижение поставленных целей возможно при использовании пластифицирующих добавок, которые применяются в технологии бетона уже в течение многих лет.

Из числа первых пластификаторов, применяемых до настоящего времени, следует отметить лигносульфонаты технические (старые названия ССБ и СДБ). Механизм их действия на бетонные смеси и бетоны достаточно хорошо изучен [1]. Исследования по созданию высокоэффективных пластификаторов привели к появлению нового класса химических добавок, получившего название за высокий пластифицирующий эффект суперпластификаторы бетонных смесей.

Добавки этого класса были запатентованы в 1935 г., но широкое распространение и применение они получили лишь в 60-е годы прошлого столетия [2]. В технологии бетона суперпластификаторы первыми начали применять Япония и ФРГ. В Японии они поступили в открытую продажу в конце 60-х годов, в ФРГ – с 1972 года [3]. В настоящее время наибольшее распространение получили суперпластификаторы “Ytgment Mighty” (Япония), “Melment-10” (ФРГ), “Complast (M-1)” (Англия). В Советском Союзе были разработаны суперпластификаторы С-3, 10-03 М, 30-03, НИЛ-10.

Количество разработанных и проверенных в производственных условиях суперпластификаторов постоянно увеличивается. Но, несмотря на очевидную эффективность технологии модифицирования бетона химическими добавками, объем их применения в промышленности ограничен из-за дороговизны или дефицитности сырья для производства суперпластификаторов. Сдерживает использование добавок также недостаточная изученность механизма их действия в таких сложных структурных полидисперсных капиллярно-пористых системах, какими являются цементно-песчаные растворы и бетонные смеси [4].

В УО «Полоцкий государственный университет» разработана недорогая пластифицирующая добавка СПС, которая выпускается на Новополоцком заводе БВК. Добавку получают из тяжелых смол пиролиза – крупнотоннажного отхода при изготовлении полиэтилена на ПО «Полимир» (г. Новополоцк). Смола сульфурится серной кислотой, изготавливаемой на ПО «Нафтан» (г. Новополоцк), с последующей нейтрализацией щелочью. Добавка позволяет ускорять набор прочности бетоном в ранние сроки и увеличивать подвижность бетонной смеси с П1 до П4.

Пластификатор СПС содержит в своем составе до 60 % сульфата натрия, что связано со способом получения добавки СПС. Процесс сульфирования требует превышения реакционнеобходимого количества серной кислоты по отношению к массе обрабатываемого сырья для уменьшения вязкости реакционной смеси. Излишек серной кислоты приводит к образованию сульфата натрия, который ухудшает свойства пластификатора и сужает область его применения из-за опасности возникновения сульфатной коррозии.

Известно, что в составе суперпластификатора С-3 содержится около 10 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, уменьшение количества сульфата натрия в составе добавки СПС до остаточного значения, соответствующего содержанию его в суперпластификаторе С-3, должно повысить пластифицирующую способность. Для этого использовали свойство сульфата натрия выпадать в осадок (кристаллизоваться) при снижении температуры раствора.

На рис. 1 представлена кривая растворимости сульфата натрия при изменении температуры. Следовательно, для уменьшения количества сульфата натрия в составе СПС необходимо снизить температуру раствора и отделить кристаллический осадок сульфата натрия. При этом снижение температуры раствора с 20 °С до 0 °С приводит к уменьшению растворимости сульфата натрия в 4 раза.

Для решения этой задачи температура раствора добавки СПС снижается до 0..5 °С. Процесс кристаллизации проходит в кристаллизаторах с отделением жидкой фазы. Осадок состоит из 88..93 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 7..12 % пластифицирующего компонента. В отличие от известного бесхлоридного ускорителя твердения бетонов – чистого сульфата натрия, осадок содержит пластифицирующий компонент, который обеспечивает усиление эффекта ускорения набора прочности или снижения расхода добавки для достижения заданного эффекта.

В разработанных технических условиях ТУ РБ 300220696.333-2003 осадок получил название «Добавка УТБ, ускоритель твердения бетонов и растворов». Жидкая фаза, полученная после разделения добавки СПС в технических условиях ТУ РБ 300220696.334-2003 получила название «Добавка пластифицирующая СПБ для бетонов и растворов».

Близкое соотношение в составе добавок С-3 и СПБ между пластифицирующим компонентом и сульфатом натрия позволяет ставить задачу их сравнительных испытаний. Выполнено изучение подвижности цементного теста с добавкой СПБ в сравнении с добавками С-3 и СПС (рис. 2).

Эксперименты выполнялись на Костюковичском цементе ПЦ-500 ДО. Расход добавок составлял 0,6 % от массы цемента. Растворы добавок вводились через 5 мин после воды затворения. Подвижность цементного теста измеряли через 5, 23 и 45 минут после ввода добавки на мини-конусе НИИЖБ. Замерялся расплыв цементного теста под действием силы тяжести после снятия мини-конуса [5]. Расплыв для бездобавочного состава цементного теста составлял 6 см. Водоцементное отношение было одинаковым и составляло 0,32.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение добавок СПБ и С-3 обеспечивает более высокую подвижность, чем пластификатор СПС (рис. 2). Причем через 5 мин после ввода подвижность цементного теста с добавками С-3 и СПБ была практически одинаковой. С течением времени падение подвижности цементного теста с суперпластификатором С-3 происходило даже несколько интенсивнее, чем с добавкой СПБ. Следовательно, по своему пластифицирующему действию на цементные системы добавка СПБ близка к суперпластификатору С-3.

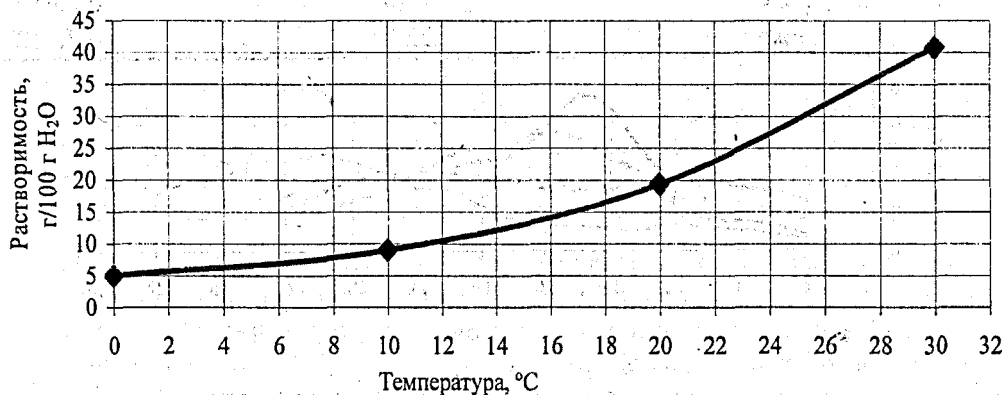
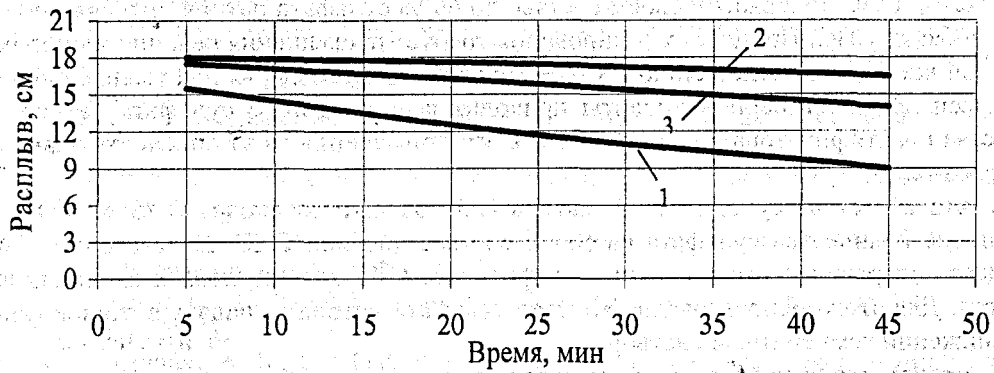


Рисунок 1 – Кривая растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в воде при изменении температуры



1 – с добавкой СПС; 2 – с добавкой СПБ; 3 – с добавкой С-3

Рисунок 2 – Изменение подвижности цементного теста:

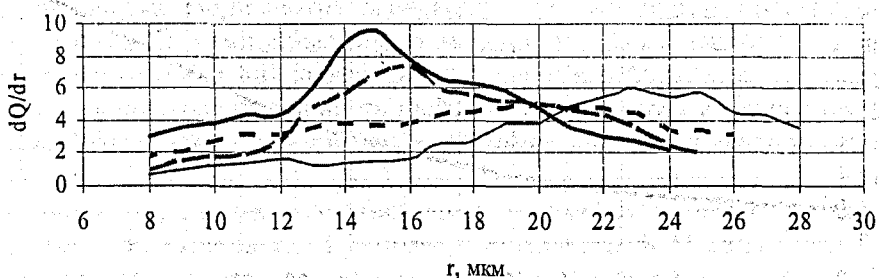
Для определения оптимального расхода пластифицирующей добавки необходимо иметь представление о природе процессов, происходящих в бетоне при введении суперпластификатора. Изучению добавок посвящено большое количество работ, но в настоящее время нет единого мнения о механизме действия суперпластификаторов и причинах их разжижающего действия.

Механизм действия ряда пластифицирующих добавок, таких как лигносульфонаты технические, черный сульфатный щелок, связан с уменьшением поверхностного натяжения воды [6]. Механизм действия других пластификаторов не связан с уменьшением поверхностного натяжения воды и носит комплексный характер. При их введении имеет место пептизация, дефлокуляция агрегированных частиц цемента. Адсорбированные на поверхности частиц молекулы олигомера разделяют их, экранируют силы межмолекулярного притяжения и придают цементно-водной суспензии однородность. При этом из флоккул высвобождается иммобилизованная вода, вследствие чего увеличивается объем дисперсной фазы, суспензия разжижается и вязкость ее снижается. К таким добавкам относится, например, суперпластификатор С-3 [5].

Для исследования механизма действия добавки СПБ изучалось изменение поверхностного натяжения воды сталагмометрическим методом [7]. Метод предусматривает измерение объема или веса капли, медленно отрывающейся от кончика вертикальной трубки. Изучались растворы добавки СПБ разных концентраций, рассчитывались величины поверхностного натяжения. Полученные значения поверхностного натяжения растворов разной концентрации добавки СПБ представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Изменение величины поверхностного натяжения в зависимости от концентрации раствора добавки СПБ.

№ п/п	Исследуемая жидкость	Концентрация раствора, %	Поверхностное натяжение, Н/м
1	вода	0	$7,27 \cdot 10^{-2}$
2	водный раствор добавки СПБ	2,2	$7,19 \cdot 10^{-2}$
3	то же	5,5	$7,12 \cdot 10^{-2}$
4	то же	11,0	$6,83 \cdot 10^{-2}$
5	то же	22,0	$6,78 \cdot 10^{-2}$



— контр.    - - - 0,1% СПБ    - - - 0,3% СПБ    — 0,

Рисунок 3 – Дифференциальные кривые распределения частиц цемента по радиусам

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что изменение содержания в воде добавки СПБ не приводит к значительному изменению поверхностного натяжения. Следовательно, можно сделать вывод о том, что увеличение подвижности цементного теста при введении суперпластификатора СПБ не связано с уменьшением поверхностного натяжения воды.

Для подтверждения гипотезы о диспергирующем действии суперпластификатора СПБ на цементное тесто и для определения размеров частиц цемента в зависимости от количества вводимой добавки был выполнен седиментационный анализ. Анализ проводили методом непрерывного взвешивания, применяя торзионные весы [8]. Дисперсионной средой служила вода, добавка вводилась в количестве от 0,1 до 0,6 % от массы цемента.

На рис. 3 представлены дифференциальные кривые распределения частиц цемента по радиусам. В табл. 2 приведены результаты определения изменения размера частиц с максимальным содержанием при различных значениях ввода добавки.

Выполненные исследования свидетельствуют о том, что с увеличением расхода добавки СПБ уменьшаются размеры частиц, т.е. происходит диспергация цементных флюкул. Этот процесс происходит тем интенсивнее, чем выше расход добавки. Следовательно, введение добавки СПБ в цементное тесто приводит к дефлокуляции агрегированных частиц цемента с высвобождением иммобилизованной воды и разжижением цементной суспензии.

Для изучения влияния добавки СПБ на бетоны были изготовлены бетонные образцы 10×10×10 см с использованием Костюковичского цемента ПЦ-500 ДО. Расход щебня в экспериментах составлял 1275 кг/м<sup>3</sup>, песка – 720 кг/м<sup>3</sup>. Расход воды подбирался из расчета достижения подвижности бездобавочной бетонной смеси 3 см. Раствор добавки вводился в бетонную смесь через 5 мин после затворения водой. Результаты измерения подвижности и прочности приведены в табл. 3.

Таблица 2 – Изменение размера частиц с максимальным содержанием в зависимости от расхода добавки СПБ

Расход добавки СПБ, %	Фракция, имеющая наибольшее количество частиц	
	радиус частиц, мкм	содержание фракции, %
-	22 – 24	17,0
0,1	19 – 21	14,8
0,3	15 – 17	20,1
0,6	14 – 16	26,2

Таблица 3 – Изменение подвижности бетонной смеси и прочности бетона

Кол - во добавки СПБ, %	Подвижность бетонной смеси, см	Прочность в возрасте, сут	
		7	28
Расход цемента 300 кг/м <sup>3</sup> (В/Ц = 0,52)			
-	3	203	285
0,3	9	226	331
0,5	17	248	321
0,7	18	237	319
Расход цемента 500 кг/м <sup>3</sup> (В/Ц = 0,48)			
-	3	312	455
0,3	14	351	491
0,5	20	359	482
0,7	21	338	479

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение расхода добавки СПБ приводит к повышению подвижности бетонной смеси, при этом с увеличением расхода цемента добавка работает более эффективно. Оптимальным расходом добавки при использовании Костюковичского ПЦ-500 ДО является расход, равный 0,7 % от массы цемента. Добавка обеспечивает увеличение подвижности с 3 см до 21 см без снижения прочности бетона. Результаты определения подвижности бетонной смеси и прочностных характеристик бетонов позволяют отнести добавку СПБ к классу суперпластификаторов, входящих в 1 группу пластифицирующих добавок.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шведов В.И., Шмыгальский В.Н. Опыт применения добавок в бетоны и растворы. - Кишинев: Картя молдо-веняскэ, 1979. - 139 с.
2. Haster W.T. Superplasticizers in Ready Mixed Concrete (A Practical Treatment for Everyday Operations). Publication № 159, New-York, USA. National Ready Mixed Concrete Association, 1979, January.
3. Walz K. and Bonxol J. "uidelines for the Manufacture and Laying of Flow Concrete", Beton Herstellung and Verwendung (Dusseldorf), V. 24, № 9, Sept. 1974, pp. 342-344. (in German).
4. Хигерович М. И., Байер В. Е. Гидрофобно - пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. - М.: Стройиздат, 1979. - 126 с.
5. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3 / НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: Стройиздат, 1984. - 56 с.
6. Баженов Ю.М. и др. Применение суперпластификаторов в целях совершенствования технологии изготовления бетона. - Промышленное строительство, 1978, № 5, с. 13-15.
7. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов/ Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др. под ред. Лавров И.С. - М.: Высш. шк., 1983 - 216 с., ил.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М., Химия, 1976.

УДК 691.51/55

Якимович В.Д.

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

В настоящее время отсутствует единая теория твердения гидравлических вяжущих веществ. Особенно это важно для полиминеральных вяжущих, к которым относится и портландцемент. Это не позволяет, на наш взгляд, сделать качественный скачок в получении материалов на его основе с четко прогнозируемыми свойствами, а также разработать новые технологии для придания этим материалам соответствующих свойств.

После приливания воды и смачивания ею цементных частиц образуется связанное тесто, в котором существуют границы раздела между твердой, жидкой и газообразной фазами. Именно благодаря наличию этих границ, а при В/Ц большем нормальной густоты цементного теста в первую очередь границы раздела жидкость - твердое, цементное тесто приобретает структурную прочность.

Действительно, если представить себе часть жидкости, заключенную между частицами цемента в виде шара, то, благодаря поверхностному натяжению на границе жидкость - твердое этот шар будет удерживать цементные частицы на своей поверхности. Любая попытка изменить форму шара внешним воздействием, например, при сдвиге, вызовет деформацию шара с изменением радиуса кривизны и, естественно, с возникновением благодаря поверхностному натяжению противодействующей силы, стремящейся к восстановлению исходного положения [1].

Итак, появилась первая сила, удерживающая частицы цемента в определенном положении друг относительно друга и придающая связность системе. Но сила эта не велика ввиду, с одной стороны, большого радиуса кривизны условного шара, а с другой стороны - низкого значения поверхностного натяжения на границе жидкость-твердое. И потому даже незначительные внешние усилия могут лишить систему связности.

Однако с течением времени развивается процесс растворения минералов цемента. Появление ионов вызывает образование у поверхности цемента двойного электрического слоя. Тогда весь сольватный слой у поверхности цементной частицы, включая двойной электрический слой, можно рассматривать как новую фазу. Она располагается между объемной жидкостью и твердой поверхностью. Право на такое допущение нам дает особая, отличающаяся от объемной, структура воды в слое. Молекулы воды в нем ориентированы под влиянием твердой подложки и ионов двойного электрического слоя.

Вступив в соприкосновение, сольватные слои близлежащих частиц цемента стремятся слиться между собой. Это энергетически выгодно, так как сокращает их общую поверхность. Расстояние между соседними цементными частицами уменьшается. Однако сближение частиц цемента останавливается на стадии, когда силы отталкивания между двойными электрическими слоями двух сольватированных частиц цемента не уравнивают силу, обусловленную поверхностным натяжением и стремящуюся сблизить частицы. Поэтому на некоторое время система стабилизируется.