

На правах рукописи



Зырянов Федор Александрович

**ДОБАВКА НА ОСНОВЕ
ВЯЖУЩЕГО НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТИ
ДЛЯ БЫСТРОТВЕРДЕЮЩЕГО И ВЫСОКОПРОЧНОГО
МОНОЛИТНОГО БЕТОНА**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы
и изделия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2008

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель

доктор технических наук,
профессор
Трофимов Борис Яковлевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор
Пичугин Анатолий Петрович

кандидат технических наук
Вахтомин Владимир Леонидович

Ведущая организация:

ООО «УралНИИСтром»

Защита состоится 4 декабря 2008 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76 ауд 1008

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Автореферат разослан « 30 » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор



Б.Я. Трофимов

Актуальность. Основным направлением развития современной технологии бетона является получение бетонов с заданными техническими и технологическими свойствами при минимизации энергетических и материальных затрат. В технологии монолитного бетона и железобетона наиболее актуальной проблемой является получение высокоподвижных бетонных смесей с обеспечением сохраняемости свойств во времени и интенсивной кинетикой набора прочности бетона в ранние сроки твердения без применения тепловой обработки. Решение данной проблемы позволяет обеспечить: транспортировку бетонных смесей по трубопроводам, снижение энергетических затрат при уплотнении, быстрый набор распалубочной прочности, интенсивное твердение при пониженных температурах, возможность раннего нагружения конструкций.

Поставленная задача имеет следующие решения: использование высокомарочных цементов с нормируемым минералогическим составом, применение химических ускорителей твердения на основе солей, использование пластифицирующих добавок, применение высокоактивных минеральных добавок и комплексов на основе указанных добавок. Однако применение перечисленных способов ускорения тесно связано со стабильностью химического и минералогического состава портландцемента и добавок, а также с особенностями их комплексного взаимодействия. Так наиболее широко применяемые пластифицирующие добавки нередко обеспечивают блокирование процессов гидратации, в частности кристаллизационные процессы, особенно при пониженных температурах.

Одним из наиболее перспективных способов получения быстротвердеющих бетонов является использование смешанного вяжущего на основе общестроительного портландцемента и вяжущего с интенсивной кинетикой набора прочности. В современной технологии бетона в качестве быстротвердеющего компонента композиционного вяжущего наиболее целесообразно использовать высокоактивное гидравлическое вяжущие. В свою очередь, высокоактивное вяжущее можно получать путем домола общестроительного цемента с пластифицирующими веществами в малых помольных агрегатах, получая вяжущие низкой водопотребности. Решению задачи по определению влияния рецептурных и технологических факторов на свойства быстротвердеющих цементных композиций с модифицирующей добавкой на основе вяжущего низкой водопотребности (ВНВ) посвящена данная работа.

Исследования были проведены в рамках подпрограммы «Профессионально-ориентированная подготовка специалистов по приоритетным направлениям развития строительной науки и технологии» инновационного образовательного проекта «Энерго- и ресурсосберегающие технологии», и в соответствии с тематическим планом фундаментальных НИР № 1508 ЮУрГУ.

Цель работы – получение быстротвердеющих высокопрочных бетонов путем введения полифункционального модификатора на основе вяжущего низкой водопотребности (ВНВ), для обеспечения ускорения возведения монолитных зданий и сооружений.

Для достижения цели решались **следующие задачи**:

1. Исследование кинетики набора прочности цементного камня, мелкозернистого и тяжелого бетона в зависимости от состава, дозировки и времени помола добавки на основе ВНВ, получаемой путем механохимической активации общестроительного портландцемента с пластификаторами.

2. Изучение физико-химических процессов, протекающих при введении в цементные композиции полифункциональной добавки на основе ВНВ.

3. Определение влияния минералогического состава добавки ВНВ на кинетику набора прочности цементных композиций.

4. Оценка реологических свойств бетонных смесей, прочности и водонепроницаемости бетонов, получаемых при введении полифункциональной добавки на основе ВНВ, в ранние сроки твердения и в марочном возрасте.

5. Разработка технологии производства и применения полифункционального модификатора.

Научная новизна:

1. Предложен способ ускорения твердения и повышения прочности цементных композитов путем введения в количестве до 20 % от массы цемента добавки на основе ВНВ, формирующей первичный кристаллогидратный матричный компонент, обеспечивающий получение высокой ранней прочности бетонов при нормальной и пониженной температуре твердения (2 ± 2 , 10 ± 2 °С)

2. Выявлено, что введение суперпластификатора С-3 в составе добавки ВНВ обеспечивает повышение его водоредуцирующей способности более чем в 2 раза по сравнению с традиционным способом введения с водой затворения, при этом эффект замедления кинетики гидратации цемента нивелируется.

3. Определено влияние полифункциональной добавки ВНВ, изготовленной из портландцементов с различными минералогическими составами, на кинетику набора прочности цементных композиций.

Практическая значимость и реализация результатов работы:

1. Разработаны и промышленно внедрены полифункциональные добавки, позволяющие ускорить набор прочности монолитных железобетонных изделий и конструкций в первые сутки без ТВО: в 2...3 раз при температуре 20 ± 2 °С; в 3...5 раз при температуре 10 ± 2 °С и более чем в 10 раз при температуре 2 ± 2 °С. Кроме того, данные добавки позволяют повысить в марочном возрасте прочность на 30...50 % и водонепроницаемость в 2...3 раза.

2. Установлены принципы определения составов и дозировок полифункциональной добавки ВНВ в зависимости от назначения: ускоряющие твердение, повышающие водонепроницаемость, обеспечивающие получение самоуплотняющихся бетонных смесей.

3. Определены рецептуры самоуплотняющихся бетонных смесей, обеспечивающих получение быстротвердеющих и высокопрочных бетонов класса В60.

Апробация работы:

Результаты проведенной работы были представлены и обсуждены на 57, 58, 59 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава и аспирантов ЮУрГУ, Челябинск 2005-2007 гг; на всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение – теория и практика», Москва, 2006; на областной научно-практической конференции «Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения», Челябинск, 2006.

Публикации. Содержание диссертации опубликовано в 10 научных статьях, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, основных выводов, библиографического списка литературы, включающего 113 наименований, 3 приложения и содержит 161 страницу основного текста, 63 таблицы, 41 рисунок и 40 формул.

Автор защищает:

– результаты исследования влияния состава и дозировки полифункциональной добавки ВНВ на физико-механические свойства цементного камня, мелкозернистого и тяжелого бетона в составе вяжущего;

– результаты исследования влияния минералогического состава различных цементов на эффективность действия полифункциональной добавки ВНВ;

– установленные особенности гидратации портландцемента при введении полифункциональной добавки ВНВ;

– результаты исследования влияния содержания суперпластификатора С-3 в составе полифункциональной добавки ВНВ на процесс твердения при низких температурах;

– способ получения полифункциональной добавки ВНВ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены перспективные направления ускорения твердения бетона, цели и задачи диссертационной работы, ее научная и практическая значимость.

В первой главе (состояние вопроса) рассмотрен процесс гидратации портландцемента, влияние отдельных факторов на кинетику гидратации. Показаны основные принципы ускорения твердения цементных вяжущих и определены положительные и отрицательные стороны применения каждого метода ускорения твердения. Определено, что наиболее интенсивной кинетикой набора прочности из доступных вяжущих материалов обладают механо - активированные вяжущие и вяжущие низкой водопотребности (ВНВ).

Процесс гидратации цемента и проблемы его ускорения рассматривали: Ш.Т. Бабаев, В.И. Бабушкин, Ю.М. Баженов, Н.Ф. Башлыков, М.Я. Бикбау, Ю.М. Бутт, И.Ф. Ефремов, С.С. Каприелов, П.Г. Комохов, Л.А. Малинина, С.А. Миронов, О.П. Мchedлов-Петросян, М.М. Сычев, В.В. Тимашев, А.В. Ушеров-Маршак, Р.Ф. Фельдман, Ю.В. Чеховский, А.В. Шейкин, А.В. Шейнфельд, М.И. Бруссер, М. Коллепарди, Ф.М. Ли, В.С. Рамачандран, Х.Ф.У. Тейлор и др. Большинство исследований, проведенных в области гидратации цемента за последние десятилетия, сводились к рассмотрению физико-химических превращений (структурообразования), происходящих при гидратации основных минералов портландцемента. Исследование процесса гидратации отдельных минералов позволяет определить ход и интенсивность гидратации портландцемента в целом.

Структурообразование в цементных системах происходит в два этапа: образование первичной структуры («гидросульфатоалюминатный каркас») и вторичной – гидросиликатный каркас. Также необходимо отметить, что первичная структура по данным М.М. Сычева образуется вследствие перехода свободной воды в пленочное состояние с падением диэлектрической проницаемости. Это, в свою очередь, способствует интенсификации гидратации цемента и увеличению объема твердой фазы, происходит сближение частиц гидратирующего цемента.

Ускорение процесса гидратации, и, как следствие, более интенсивная кинетика набора прочности без применения добавок-ускорителей обеспечивается при выполнении следующих условий:

- а) максимальное сокращение индукционного периода до начала кристаллизации из жидкой фазы цементно-водной суспензии продуктов гидратации;
- б) обеспечение высокой концентрации продуктов гидратации в растворе по отношению к кристаллогидратам и поддержание данной концентрации на весь период гидратации алита по кристаллизационному механизму (до образования вокруг цементных зерен экранирующих оболочек).

Данные условия обеспечиваются применением цементов с более высокой удельной поверхностью и содержанием алита свыше 60 % и C_3A более 8 %, применением сухого и мокрого домола цемента, введением добавок (ускорителей твердения, водоредуцирующих добавок, активных минеральных добавок, выступающих в качестве центров кристаллизации). Но применение добавок не всегда возможно, вследствие коррозии стальной арматуры (для хлоридов и сульфатов), проявления блокирующего действия пластифицирующих добавок на ранних стадиях твердения.

Одним из наиболее эффективных способов модифицирования цементных композитов является использование механо - активированных добавок. Этому вопросу было посвящено множество работ В.И. Соломатова, В.И. Калашникова, А.В. Шейнфельд, С.В. Демьяновой. Применение такого метода позволяет создавать структуры с направленным топологическим распределением компонентов в микроматричной структуре камня вяжущего.

Исходя из анализа работ по механоактивации минеральных добавок, в настоящей диссертационной работе была выдвинута гипотеза: получение быстротвердеющей цементной композиции обеспечивается формированием микрокомпозиционной структуры цементного камня, в которой матричным компонентом является камень быстротвердеющего высокоактивного вяжущего.

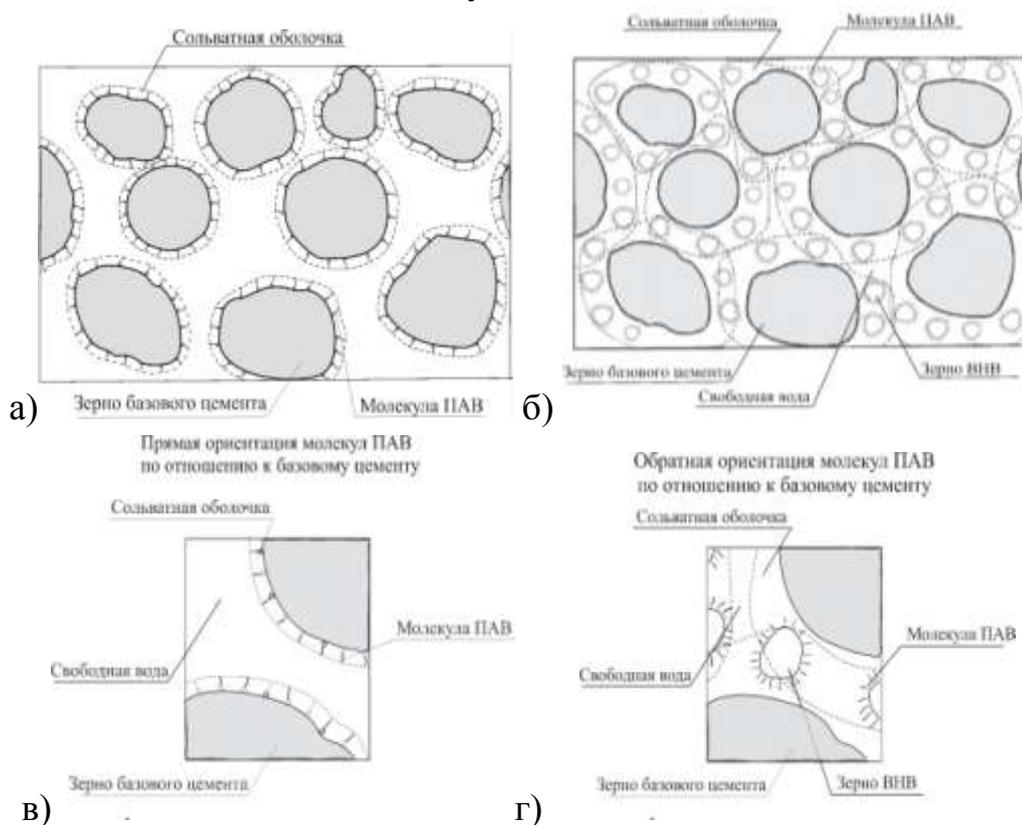


Рис. 1. Модель структурной композиции
а, в – пластифицированное цементное тесто; б, г – цементное тесто с ультрадисперсной полифункциональной добавкой ВНВ

Для этого быстротвердеющее вяжущее должно обладать большей дисперсностью по отношению к базовому цементу и не приводить к значительному повышению водопотребности. Поэтому наиболее предпочтительным является применение в качестве матричного компонента вяжущего низкой водопотребности. В данном случае моделируется следующая структура композиции (рисунок 1).

Представленная нами модель (рисунок 1 б, г) демонстрирует возможность предотвращения блокирующего эффекта, что связано с равномерным распределением пластифицирующего вещества по поверхности зерна цемента при домоле и обратной ориентацией его молекул по отношению к поверхности базового вяжущего. Это позволяет обеспечить диффузию молекул воды при гидратации базового портландцемента.

Во второй главе (материалы и методы исследования) описаны применяемые материалы в процессе исследования и методики определения свойств цементных композиций.

В работе использовался портландцемент с минеральными добавками ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода, портландцементы без минеральных добавок ПЦ 500 Д0 Катав-Ивановского и Невьянского цементных заводов, отвечающие требованиям ГОСТ 10178. Минералогические составы клинкеров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Минералогический состав клинкеров

Завод изготовитель	Минералогический состав клинкера, %			
	C_3S	$\beta-C_2S$	C_3A	C_4AF
Коркинский	58	19	7	15
Катав-Ивановский	60	13	11	16
Невьянский	62	14	8	15

В качестве мелкого заполнителя применялся песок кварцевый и отсев дробления щебня по ГОСТ 8736, а в качестве крупного заполнителя - щебень гранодиоритовый фракции 5...20 мм по ГОСТ 8267.

В качестве пластифицирующих добавок использовались: суперпластификатор (С-3 ТУ 5745-004-43184789-05), пластификатор ЛСТ (ТУ 13-0281036-029-94), гиперпластификаторы FS-40, Glenium 323 mix (EN 934-2: Т 3.1/3.2), органоминеральная добавка МБ10-01 (ТУ 5743-073-46854090-98).

Свойства вяжущих были определены в соответствии с требованиями ГОСТ 310.1: удельная поверхность - методом низкотемпературной адсорбции азота. Свойства мелкозернистого и тяжелого бетонов были установлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12730, ГОСТ 5802, ГОСТ 10180, ГОСТ 10181.1. Водонепроницаемость мелкозернистого и тяжелого бетонов была определена по расчетно-экспериментальному методу А.С. Королева.

Эксперименты проводились с применением методов математического планиро-

вания и статической обработки данных с получением адекватных математических моделей.

Достоверность результатов работы подтверждается использованием действующих государственных стандартов и поверенного оборудования при испытании материалов, методов математического планирования исследований и обработки экспериментальных данных, современной вычислительной техники и программного обеспечения; количеством контрольных замеров, обеспечивающих доверительную вероятность 0,95 при погрешности не более 10%. Адекватность математических моделей оценивалась критерием Фишера.

Оценка влияния полифункциональных добавок на процесс протекания гидратации цемента осуществлялась рентгенофазовым и дериватографическим методом анализа.

В третьей главе (формирование структуры и свойств цементного камня с добавкой механохимически активированного вяжущего низкой водопотребности) рассматривается влияние времени домола общестроительного портландцемента с суперпластификатором С-3, добавки механохимически активированного ВНВ на прочность цементного камня, а также влияние различных видов цементов на физико-механические свойства цементного камня вяжущего.

Исследование включало 2 стадии:

- а) исследование зависимости свойств вяжущего низкой водопотребности от количества вводимого пластификатора и времени помола;
- б) исследование свойств портландцемента с *добавкой* вяжущего низкой водопотребности различного состава.

На первом этапе исследования рассматривается влияние времени домола портландцемента ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода и дозировки суперпластификатора С-3 на свойства получаемого вяжущего и цементного камня. Домол цемента производился в лабораторной вибрмельнице в течение 10, 30 и 50 с. Удельная поверхность домолотого цемента с добавкой пластификатора С-3 (1,0 %) (ВНВ) для времени домола 10, 30, 50 с возрастала с 2600...2800 до 3300, 4150, 4600 см²/г соответственно.

Исследование влияния времени домола и дозировки суперпластификатора С-3 на водопотребность полученных вяжущих показало следующее: наибольший эффект (снижение водопотребности) наблюдается при введении С-3 в количестве 0,75% для не домолотых цементов, а для домолотых цементов - в количестве 1,5 %.

Исследуемые вяжущие по срокам схватывания удовлетворяли требованиям ГОСТ 10178, причем с увеличением времени домола сроки схватывания уменьшаются, а при введении суперпластификатора С-3 увеличиваются, особенно при дозировках свыше 2,5 %. Результаты исследований по определению равномерности изменения объема

ВНВ показали отсутствие каких-либо дефектов, т.е. вяжущие отвечают требованиям ГОСТ 10178.

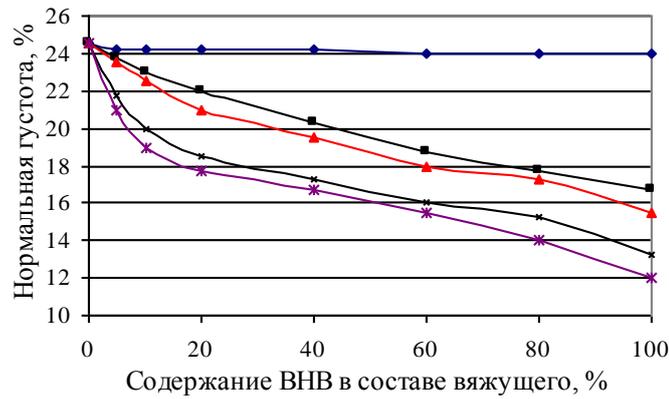
Для оценки гидравлической активности вяжущих производилось определение прочности при сжатии цементного камня в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток, на образцах-кубах с ребром 20 мм изготовленных из цементного теста нормальной густоты. Данные образцы в течение 1 суток твердели на воздухе при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 98 %, а последующие 27 суток - в воде.

Исследования прочностных показателей цементного камня вяжущего в 1-е сутки твердения показали нарастающий характер прироста активности с увеличением времени домола. Влияние времени домола на прочность цементного камня в 1 сутки позволяет сделать заключение о том, что домол вяжущих с равным количеством суперпластификатора С-3 в течение 10 с приводит к увеличению прочности цементного камня в среднем на 10...20 %. Последующее увеличение времени домола до 30 и 50 с приводит к увеличению прочности в среднем до 30 % по отношению к недомолотым вяжущим. Увеличение длительности помола свыше 50 с способствует значительному повышению температуры (свыше 80 °С) и налипанию вяжущего на мелющие тела. Поэтому эффективным для получения быстротвердеющих цементных композиций является короткий домол.

Оптимальные дозировки суперпластификатора С-3 для обеспечения максимального повышения прочности в 1 сутки в значительной мере зависят от времени домола. Так, для базового цемента оптимум дозировки суперпластификатора составляет 0,75 %, а в случае домола 1,0...1,5 %. При больших дозировках наблюдается снижение прочностных показателей вследствие проявления блокирующего действия суперпластификатора на процесс гидратации в ранние сроки твердения. Данные результаты подтверждают эффективность направленной равномерной адсорбции пластификатора на всей поверхности частицы цемента, в отличие от избирательной адсорбции на минералы (C_3A и C_3S) с большим электрическим потенциалом базового цемента при введении добавки с водой затворения.

На 2 этапе работы определялись свойства вяжущего на основе портландцемента с добавкой ВНВ. ВНВ изготавливались домолом ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода с суперпластификатором С-3, дозировка которого составляла 1,0, 1,5, 5,0 и 10,0 %. В качестве базового цемента использовался ПЦ 400 Д 20 Коркинского цементного завода.

Результаты по определению нормальной густоты композиционного вяжущего представлены на рис. 2.



—●— ВНВ С-3 0,0 % —■— ВНВ С-3 1,0 % —▲— ВНВ С-3 1,5 % —*— ВНВ С-3 5,0 % —*— ВНВ С-3 10,0 %

Рис. 2. Влияние содержания ВНВ в составе композиционного вяжущего на нормальную плотность цементного теста

Характер изменения кривых водопотребности при введении ВНВ, представленных на рис. 2, позволяет разделить представленный график на два участка:

1 – содержание ВНВ в составе вяжущего до 20,0 %, при котором обеспечивается интенсивное снижение водопотребности вяжущего;

2 – содержание ВНВ в составе вяжущего свыше 20,0 %, при этом водопотребность вяжущего снижается практически прямо пропорционально количеству вводимого ВНВ.

Сроки схватывания композиционного вяжущего определенные на нормальной плотности цементного теста соответствуют требованиям ГОСТ 310.3. Введение ВНВ до 40,0 % от массы вяжущего, с дозировкой С-3 1,0 и 1,5 %, сокращает начало схватывания на 10...15 мин. При содержании ВНВ до 10,0 % с дозировкой С-3 5,0 и 10,0 % также наблюдается ускорение схватывания. При процентных содержаниях добавки ВНВ с дозировкой С-3 свыше 5,0 % наблюдается увеличение сроков схватывания вследствие блокирующего действия добавки. Введение ВНВ во всех дозировках не приводит к неравномерности изменения объема цементного теста в процессе твердения.

Графики зависимости прочности цементного камня (рис.3) от дозировки ВНВ можно также разделить на 2 области:

первая – область прироста прочности при содержании ВНВ в вяжущем до 10...20 %;

вторая – область прироста прочности при содержании ВНВ более 50...60 %. Прирост прочности при низком содержании ВНВ объясняется формированием микроматрицы из камня ВНВ.

Наибольший относительный прирост прочности цементного камня наблюдается при введении добавки ВНВ от 10 до 20 %. Это проявляется при содержании в составе ВНВ суперпластификатора С-3 от 1 % до 10,0 % без проявления блокирующего эф-

факта. Данный факт свидетельствует об эффективности применения ВНВ именно в качестве модифицирующей добавки.

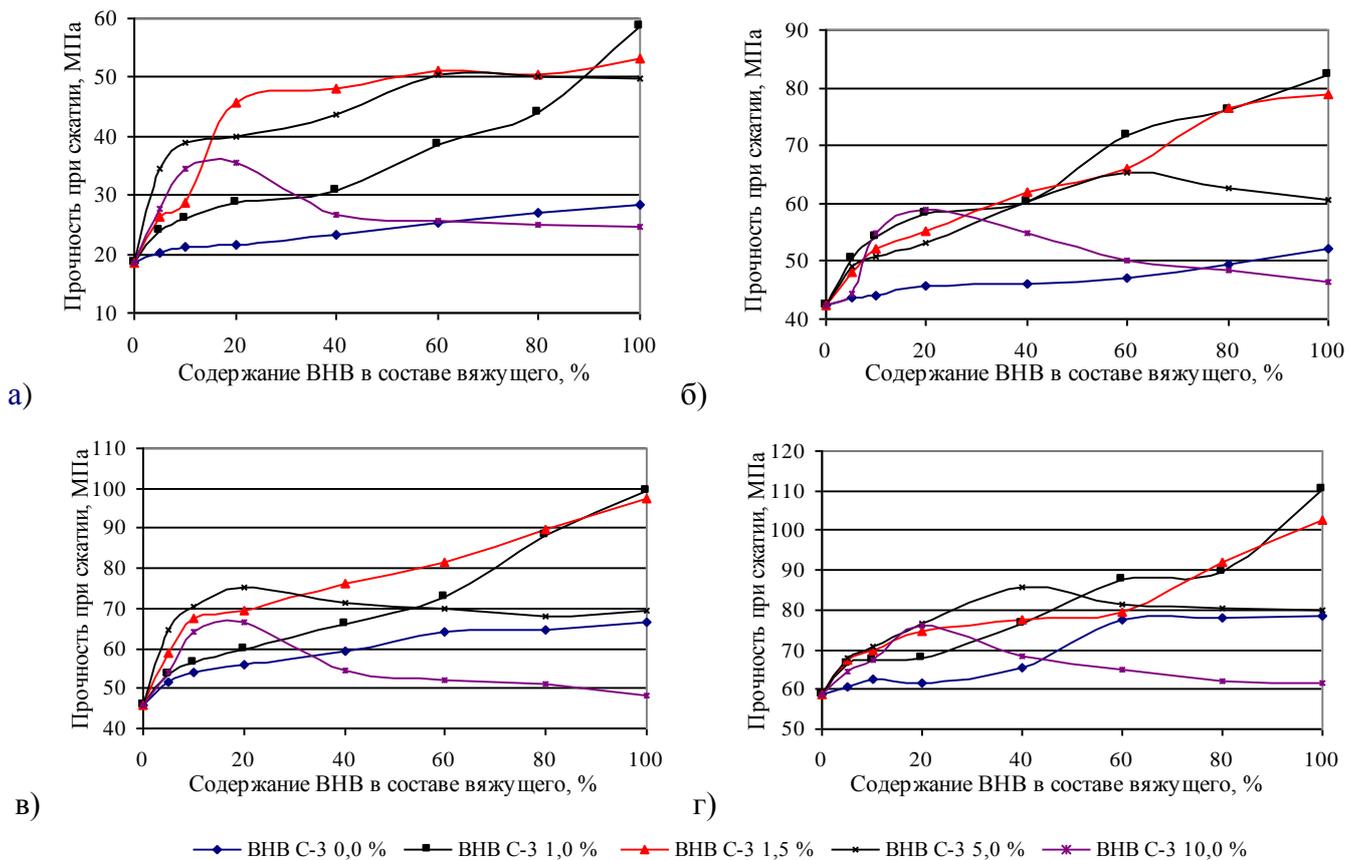


Рис. 3. Влияние содержания ВНВ на прочность цементного камня изготовленного из теста нормальной плотности в возрасте
а) 1 сут; б) 3 сут; в) 7 сут; г) 28 сут

Введение добавки ВНВ, также способствует увеличению плотности цементного камня. При введении ВНВ в количестве до 20 % плотность цементного камня увеличивается с 2190 кг/м^3 до 2240 кг/м^3 при введении ВНВ с содержанием С-3 1,0 % и до 2260 кг/м^3 при содержании С-3 5,0 %.

Следовательно, увеличение прочности цементного камня в ранние сроки твердения (1 сутки) при введении ВНВ в состав вяжущего обеспечивается следующими факторами:

- обеспечением стесненных условий за счет заполнения межзерновых пустот базового цемента частицами ВНВ – уплотнением структуры;
- водоредуцирующим действием суперпластификатора С-3;
- обеспечением высокой концентрации раствора гидратными новообразованиями высокоактивного вяжущего до первичного образования кристаллической структуры.

Для изучения влияния минералогического состава портландцемента на свойства получаемой добавки были исследованы ВНВ, на основе цементов Коркинского, Катав-Ивановского и Невьянского заводов, путем домола в вибротельнице с дозировкой суперпластификатора С-3 в количестве 1,0 %. Выбранная дозировка суперпластифи-

котора позволяет обеспечить получение высокой прочности цементного камня ВНВ, как в ранние, так и в более поздние сроки твердения

По полученным данным прочности при сжатии цементного камня с добавками ВНВ в возрасте 1, 3 и 28 сут, можно сделать следующие выводы:

- максимальный прирост прочности цементного камня 93 % (35,8 МПа) в 1 сутки твердения по отношению к контрольному бездобавочному составу (18,55 МПа) обеспечивается при введении в состав вяжущего добавки ВНВ (в количестве до 20,0 %), изготовленной на основе цемента ПЦ 500 Д0 Катав-Ивановского цементного завода. Интенсивная кинетика твердения цементного камня вяжущего с добавкой ВНВ, изготовленной при использовании ПЦ 500 Д0 Катав-Ивановского цементного завода, объясняется большим наличием центров кристаллизации, в качестве которых выступают продукты гидратации трехкальциевого алюмината;

- цементный камень с добавкой ВНВ, изготовленной на основе ПЦ 500 Д 0 Невьянского цементного завода, обеспечивает наибольший прирост прочности в возрасте 3 суток по отношению к контрольному составу (42,8 МПа) на 43 % (61,2 МПа). Значительный прирост прочности в ранние сроки твердения при введении добавок ВНВ изготовленных на основе цементов ПЦ 500 Д0 Невьянского и Катав – ивановского заводов объясняется более высоким содержанием высокоактивных минералов (алита и трехкальциевого алюмината);

- наименьший прирост прочности в ранние сроки твердения наблюдается при введении добавки ВНВ, изготовленной на основе ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода. 25,3 МПа (34 %) в первые сутки и 51,2 МПа (20 %) ;

- в 28 суток прочностные характеристики цементного камня изготовленного с использованием добавки ВНВ на основе цементов ПЦ 500 Д0, так же отличаются более высокими показателями (свыше 80 МПа) по отношению к составам с добавкой ВНВ на основе ПЦ 400 Д20 (не более 68 МПа).

Таким образом, введение добавок ВНВ, изготовленных на основе портландцементов с большей гидравлической активностью, обусловленной минералогическим составом клинкера, позволяет достигать более высоких приростов прочности во все сроки твердения.

Плотность цементного камня с увеличением содержания добавки ВНВ в составе вяжущего по отношению к контрольному составу повышается во всех случаях.

Рентгенофазовый анализ цементного камня, изготовленного из вяжущего на основе цемента (ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода) и вяжущих с содержанием добавки ВНВ (с дозировкой суперпластификатора С-3 1,0 %) на основе ПЦ 400 Д20 Коркинского и ПЦ 500 Д0 Невьянского цементного завода в возрасте 1 сут показал, что степень гидратации с введением добавки ВНВ в первые сутки выше по отношению к контрольному. Данный факт подтверждается снижением интенсивности пиков негидратированных C_3S и C_2S .

Результаты определения количества свободного гидроксида кальция (дериватографический анализ) показали, что в цементном камне на основе стопроцентного ВНВ количество свободной извести снижается во все сроки твердения. Однако в цементном камне с *добавкой* ВНВ количество свободного гидроксида кальция в ранние сроки твердения увеличивается.

Микроструктура цементного камня композиционного вяжущего [с содержанием ВНВ (С-3 6,0 %) 10 %] (рис. 4) представлена плотными аморфизированными кристаллогидратами, на поверхности которых выкристаллизовалась гидроокись кальция в слабозакристаллизованной форме (рис. 4в) в отличие от микроструктуры цементного камня, изготовленного на общестроительном портландцементе без добавок (рис. 4а).

Таким образом, введение ВНВ в состав композиционного вяжущего, способствует образованию в ранние сроки повышенного количества слабозакристаллизованных гидратных образований с высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам Ca^{2+} , приводящей к повышению степени гидратации основного портландцемента в составе вяжущего.

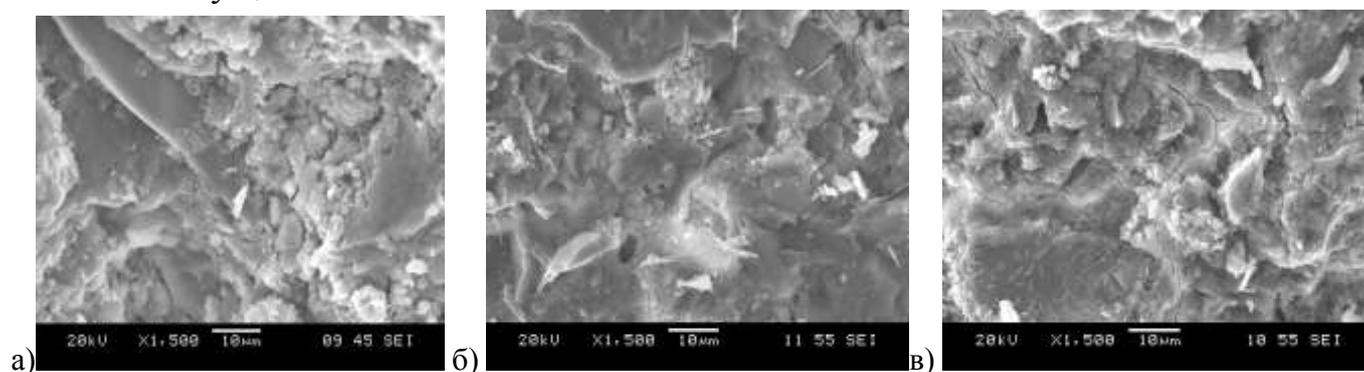


Рис. 4. Микроструктура цементного камня

а – портландцемента ПЦ 400 Д20; б – вяжущего низкой водопотребности с содержанием С-3 1,0 %; в – композиционного вяжущего с добавкой ВНВ С-3 10,0 %

В четвертой главе (влияние добавки вяжущего низкой водопотребности на свойства мелкозернистого бетона) рассматривается влияние добавки ВНВ на свойства мелкозернистого бетона. В данном исследовании содержание ВНВ в составе вяжущего ограничивалось 25 % на основе ранее выявленного диапазона эффективного содержания добавки. Содержание суперпластификатора С-3 в составе ВНВ составляло 1, 2, 4, 8 %. Добавка ВНВ изготовлялась на основе ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода, путем домола в вибромельнице в течение 50 с. В качестве исходного вяжущего использовался ПЦ 400 Д20 Коркинского цементного завода.

Исследование проводилось на равноподвижных мелкозернистых бетонных смесях с соотношением: портландцемент с добавкой ВНВ: песок, как 1:2. Все исследования проводились с применением двухфакторного метода математического планирования эксперимента с последующим получением математической модели. В качестве

варьируемых факторов выступали: x_1 – содержание суперпластификатора С-3 в составе ВНВ, %; x_2 – содержание ВНВ в составе вяжущего, %.

Двухфакторные модели получены в виде полинома второй степени. Была получена зависимость В/Ц

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2$$

Характер изолиний зависимости В/Ц выявляет оптимальное содержание суперпластификатора С-3 в составе ВНВ в количестве 5,0...7,0 %, поскольку в данном диапазоне достигается максимальный водоредуцирующий эффект (водоцементное отношение контрольного состава 0,43). Дальнейшее увеличение содержания С-3 не приводит к интенсивному снижению водопотребности мелкозернистого бетона, поскольку С-3 при больших дозировках не полностью адсорбируется на зернах ВНВ и часть его остается в несвязанном состоянии. С-3, находящийся в свободном состоянии обеспечивает более интенсивное снижение водопотребности мелкозернистого бетона в отличие от С-3, адсорбированного на зернах ВНВ.

Прочностные (прочность при сжатии) характеристики контрольного состава в возрасте 1, 3, 7 и 28 сут составляют 4,7; 13,0; 17,3 и 22,6 МПа.

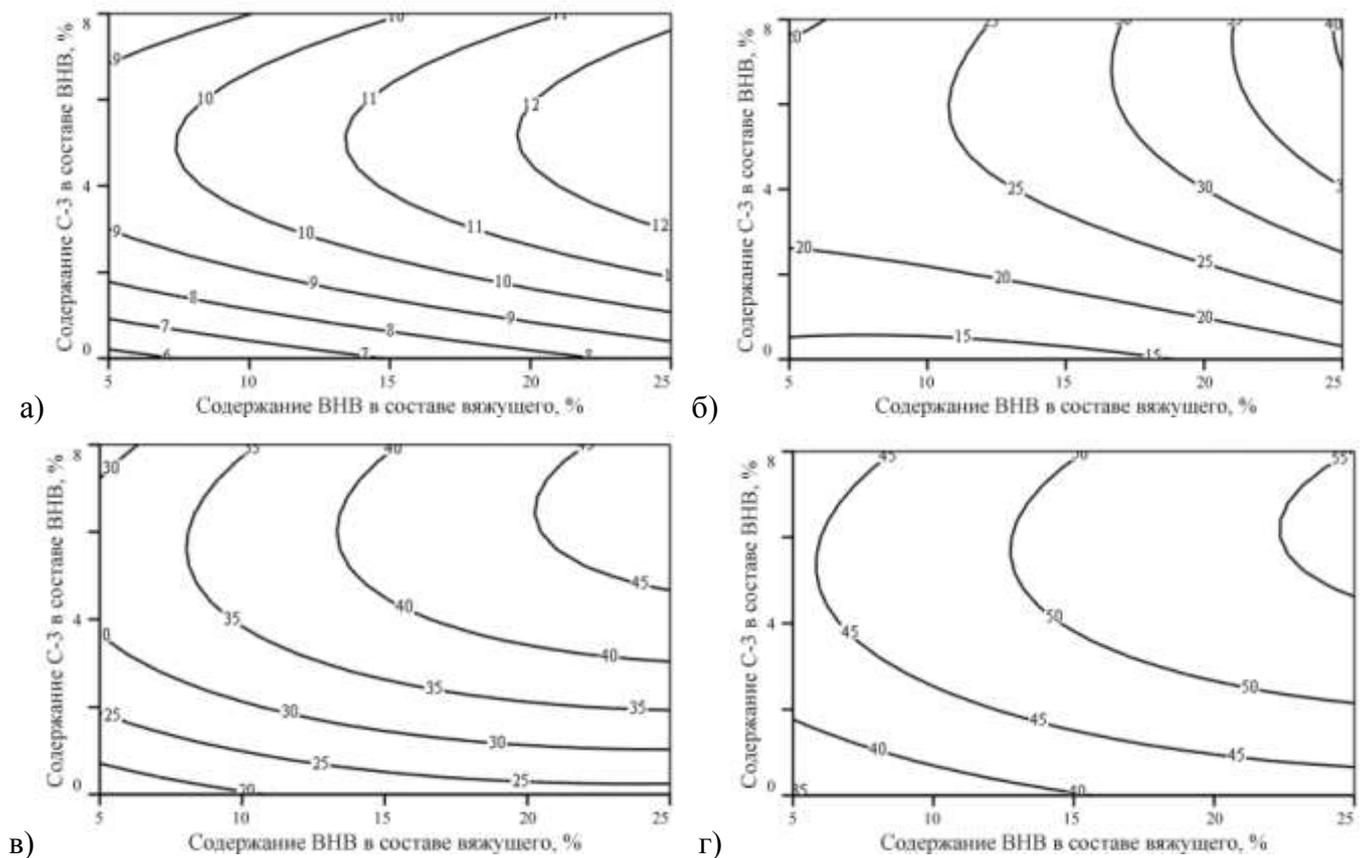


Рис 5. Прочность мелкозернистого бетона на сжатие, МПа, на основе композиционного вяжущего с использованием ВНВ в возрасте, сут:

а) 1; б) 3; в) 7; г) 28

Анализ изолиний прочности (рис.5.) дает возможность сделать следующее заключение:

– наиболее интенсивный прирост прочности в 1 и 3 сут твердения мелкозернистого бетона обеспечивается при содержании ВНВ в составе вяжущего 15...20 %, что подтверждают исследования, проведенные на цементном камне;

– оптимальное содержание суперпластификатора С-3 в составе ВНВ для обеспечения наиболее интенсивного набора прочности (прирост прочности в 3 раза) составляет 4...6 %, при больших дозировках наблюдается спад прочности вследствие блокирующего действия суперпластификатора С-3 на ВНВ, при меньших дозировках не обеспечивается требуемое водоредуцирование;

– в возрасте 7 и 28 сут закономерности (рис.9 в, г) влияния дозировки суперпластификатора С-3 и содержания ВНВ на прочность при сжатии аналогичны зависимостям в начальные сроки твердения.

Плотность мелкозернистого бетона с увеличением содержания добавки ВНВ в составе вяжущего и увеличением дозировки пластификатора в составе ВНВ повышается в среднем на 20...50 кг/м³, вследствие снижения водоцементного отношения и уплотнения структуры цементного камня тонкомолотым вяжущим. Суммарный эффект уплотнения структуры цементного камня обеспечивает получение мелкозернистых бетонов с маркой по водонепроницаемости W20 (марка по водонепроницаемости контрольного состава W2). Повышение показателей по водонепроницаемости объясняется уменьшением гидравлического радиуса макрокапиллярных (сквозных) пор. Так расчетный гидравлический радиус пор контрольного состава составляет 1,10 мкм, а для состава с добавкой ВНВ в количестве 10...20 % радиус составляет 0,41...0,53 мкм.

В пятой главе (свойства бетонных смесей и бетона с добавкой полифункционального модификатора) рассматривается влияние добавки ВНВ на свойства бетонной смеси и бетона.

Исследование было направлено на получение бетонных смесей для монолитного бетонирования с осадкой конуса не менее 15 см, высокой водоудерживающей способностью и интенсивным набором прочности при нормальных и пониженных температурах.

Показано, что использование модифицирующей добавки ускоряет процесс набора прочности бетона и увеличивает конечную (в марочном возрасте) прочность и водонепроницаемость (таблица 2).

Исследование производилось на равноподвижных бетонных смесях состава, кг/м³: цемент ПЦ 400 Д20 (Коркинского цементного завода) – 540, песок природный – 647, щебень фракции 5...20 мм - 1062. Предложенный состав бетонной смеси с повышенным расходом вяжущего соответствует наиболее распространенным составам монолитных бетонных смесей, выпускаемым на предприятиях Уральского региона, с

обеспеченной прочностью при сжатии более 60 МПа для получения высокопрочных конструкций колонн, ригелей и т.п. Добавка ВНВ изготавливалась на основе ПЦ 400 Д 20 Коркинского цементного завода (Корк) и ПЦ 500 Д 0 Катав-Ивановского цементного завода (Катав) с содержанием суперпластификатора С-3 2, 4, 6, 10 %. Подвижность бетонной смеси назначалась исходя из требований для обеспечения перекачки бетононасосом (минимальные требования по осадке конуса не менее 16...17 см).

Таблица 2

Свойства бетонных смесей

№	Вид ВНВ, дозировка	В/Ц	Водоредуцирование, %	ОК, см	Сохраняемость марки по подвижности, мин	Плотность бетонной смеси, кг/м ³
1	Контрольный	0,408	-	16	60	2470
2	ТМЦ (С-3 0 %) 15 % Корк	0,386	5,4	15	15	2480
3	ВНВ (С-3 2 %) 10 % Корк	0,360	11,7	15	15	2490
4	ВНВ (С-3 2 %) 15 % Корк	0,349	14,5	16	15	2490
5	ВНВ (С-3 2 %) 15 % Катав	0,349	14,5	16	15	2490
6	ВНВ (С-3 4 %) 15 % Корк	0,338	17,1	16	30	2490
7	ВНВ (С-3 4 %) 15 % Катав	0,340	16,6	15	45	2490
8	ВНВ (С-3 6,0 %) 15 % Корк	0,286	29,8	16	45	2500
9	ВНВ (С-3 10 %) 15 % Корк	0,267	34,6	16	45	2510
10	С-3 0,5 %	0,367	10,0	15	30	2480
11	МБ-01 (10,0 %)	0,340	16,7	16	30	2490

Введение добавки ВНВ (15,0 %) с дозировкой суперпластификатора С-3 10,0 % позволяет обеспечить водоредуцирование бетонной смеси свыше 30,0 %, что свидетельствует о гиперпластифицирующих свойствах добавки ВНВ с высоким содержанием суперпластификатора. Так же необходимо отметить, что одинаковое водоредуцирование (10,0 %) обеспечивается при введении суперпластификатора С-3 в количестве 0,5 % от массы цемента с водой затворения и в составе добавки ВНВ (с содержанием суперпластификатора 2,0 %) в количестве 10 % в массе вяжущего, при этом дозировка С-3 на общее вяжущее составляет 0,2 %.

Плотность бетонных смесей тем выше, чем выше содержание добавки ВНВ и в особенности с большим содержанием суперпластификатора в добавке. Сравнивая плотности бетонных смесей с использованием добавок уплотняющих структуру цементного камня (ВНВ и МБ 10-01) можно сделать вывод о том, что добавка МБ 10-01 обеспечивает меньшее уплотнение по сравнению с добавками ВНВ с содержанием С-3 свыше 6,0 %.

Прочностные показатели (прочность при сжатии) исследуемых составов были определены в возрасте 1, 3, 7, 28 и 360 сут при нормальных условиях твердения, а так же при температурах 10 ± 2 , 2 ± 2 °С и относительной влажности не менее 95 % (рис. 6.).

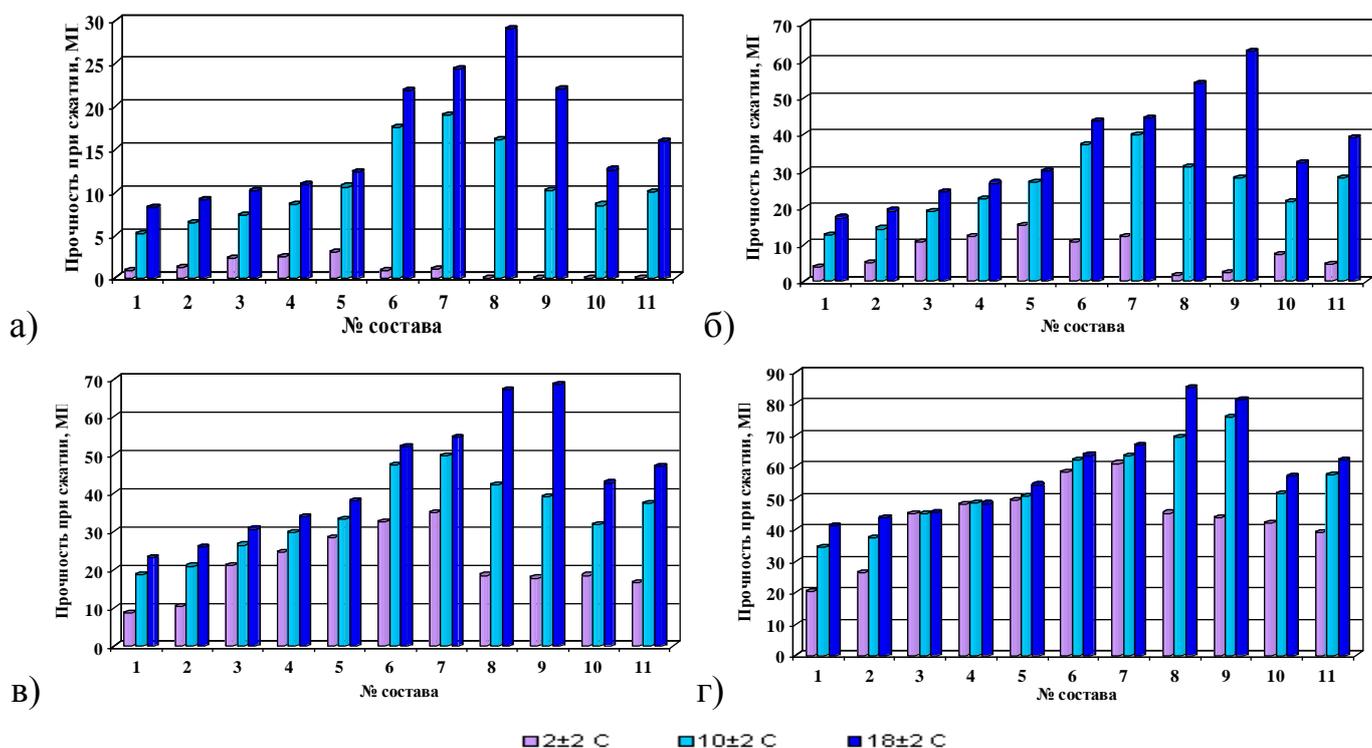


Рис. 6. Влияние содержания добавок на кинетику твердения бетона

№ составов: 1 – контрольный; 2 – ТМЦ (С-3 0,0 %) Корк 15,0 %; 3 – ВНВ (С-3 2,0 %) Корк 10,0%; 4 - ВНВ (С-3 2,0 %) Корк 15,0%; 5 - ВНВ (С-3 2,0 %) Катав 15,0%; 6 - ВНВ (С-3 4,0 %) Корк 15,0%; 7 - ВНВ (С-3 4,0 %) Катав 15,0%; 8 - ВНВ (С-3 6,0 %) Корк 15,0%; 9 – ВНВ (С-3 10,0 %) 15,0 %; 10 – С-3 0,5 %; 11 – МБ 10-01 10,0 %
 а) 1 сут; б) 3 сут; в) 7 сут; г) 28 сут

Результаты определения прочностных показателей бетонов (прочности при сжатии) в возрасте 1 суток при нормальной температуре показывают, что наибольшей прочностью (25,0 и 29,0 МПа) обладают бетоны, изготовленные с применением добавки ВНВ, содержащей С-3 в количестве 6,0 %. При меньшем и большем содержании С-3 прочность бетонов ниже вследствие меньшего водоредуцирования (для ВНВ с С-3 2,0 %) или проявления блокирующего эффекта суперпластификатора (для ВНВ с С-3 10,0 %). В более поздние сроки твердения (3, 7 суток) наибольшей прочностью обладает бетон, изготовленный с применением добавки ВНВ с С-3 10,0 % вследствие более низкого В/Ц.

Как было показано ранее, добавки ВНВ, изготовленные на основе цементов с более интенсивной кинетикой гидратации по отношению к исходному портландцементу, обеспечивают получение более высоких прочностей цементного камня смешанного вяжущего. Данный факт подтверждается исследованиями на бетонах. Так, прирост прочности бетона в первые сутки твердения изготовленного с добавкой ВНВ на основе ПЦ 500 Д0 Катав-Ивановского цементного завода в 1,5 раза выше прочности бетона изготовленного с добавкой ВНВ на основе Коркинского цементного завода при одинаковом содержании суперпластификатора С-3 (2,0 и 4,0 %).

Прочностные показатели бетонов в 1 сутки твердения, при нормальной температуре, изготовленные с применением добавок С-3 и МБ 10-01, позволяют обеспечить прирост прочности на 50...90 %, а с добавкой ВНВ содержащей С-3 6,0 % на 210 %, что в два раза больше.

Использование добавок ВНВ (С-3 6,0 и 10,0 %) обеспечивает получение бетонов класса В60. Прочностные показатели бетонов в возрасте 360 суток свидетельствуют об отсутствии деструктивных явлений, наблюдаемых при низких водоцементных отношениях, и продолжающемся интенсивном наборе прочности.

Кинетика твердения бетонов с добавками ВНВ при пониженных температурах (10 ± 2 , 2 ± 2 °С) показывает (рис. 10), что при понижении температуры эффективная дозировка суперпластификатора С-3 в составе добавки ВНВ снижается практически пропорционально. Например, оптимальная дозировка суперпластификатора С-3 для обеспечения получения наибольшей прочности бетона при температуре твердения 10 ± 2 °С составляет 4,0 %, а при 2 ± 2 °С 2,0 %.

Оценивая прочностные характеристики бетонов с добавками С-3, вводимыми с водой затворения, и с добавкой МБ 10-01, твердевших при пониженных температурах, можно сделать заключение о том, что в данном случае вводимый суперпластификатор С-3 приводит к замедлению твердения в отличие от бетонов с полифункциональной добавкой ВНВ. Данный факт свидетельствует об эффективности использования добавок ВНВ в бетонах твердеющих при пониженных температурах, что в свою очередь подтверждает выдвинутую гипотезу об обеспечении получения быстротвердеющих пластифицированных цементных композиций без проявления блокирующего эффекта.

Плотность бетонов в любом возрасте увеличивается в среднем на 20...30 кг/м³ при введении добавок ВНВ с дозировкой С-3 2,0 %, суперпластификатора С-3 и МБ 10-01, и на 30...40 кг/м³ при введении добавок ВНВ с дозировкой С-3 6,0 и 10,0 %.

Водонепроницаемость бетонов при введении добавок ВНВ на порядок выше контрольного состава и практически в два раза выше водонепроницаемости бетонов с использованием добавки С-3, вводимой с водой затворения. Марки по водонепроницаемости бетонов с добавкой ВНВ и МБ 10-01 находятся на одном уровне, что свидетельствует об уплотняющей способности данных добавок.

Увеличение водонепроницаемости бетонов при введении добавки ВНВ свидетельствует о ее модифицирующей роли, способствующей изменению поровой структуры цементного камня за счет кальматации пор гидратными новообразованиями.

Значительное увеличение прочности в марочном возрасте, а также водоредуцирование бетонных смесей при введении добавок ВНВ дает возможность экономии дорогостоящих ресурсов, таких как цемент (до 20...30 %) или суперпластификатора (10...40 %) при изготовлении равноподвижных бетонных смесей, с одинаковыми показателями по прочности получаемых бетонов.

С учетом значительного водоредуцирования (до 35 %) были проведены исследования по получению высокоподвижных бетонных смесей способных к самоуплотнению. Исследование производилось на следующем составе, кг/м³: цемента ПЦ 400 Д20 (Коркинского цементного завода) – 500, песок природный – 650, щебень фракции 5...10 мм - 1000. Оценка бетонных смесей по консистенции производилась по осадке и расплыву конуса. В исследовании использовались различные пластификаторы для получения сравнительных данных по эффективности. ВНВ с дозировкой С-3 10 % было выбрано для обеспечения более высокого водоредуцирования. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Как видно из табл. 3 разработанный модификатор на основе ВНВ находится на одном уровне по эффективности пластифицирования с гиперпластификатором Glenium 323 mix и обеспечивает получение самоуплотняющихся бетонных смесей.

Таблица 3

Влияние пластифицирующих добавок на свойства бетонных смесей

№	Вид добавки и ее дозировка	В/Ц	Расплыв конуса, см	Осадка конуса, см	Сохраняемость по ОК, см			Расслаиваемость, %	Плотность бетонной смеси, кг/м ³
					мин				
					20	40	60		
1	С-3 0,8 %	0,447	33	23	22	21	20	9,0	2360
2	Glenium 323 mix 0,8 %	0,436	62	25	25	24	24	4,0	2400
3	ВНВ (С-3 10,0 %) 10 %	0,436	55	25	25	24	23	4,0	2400

В шестой главе (технология изготовления полифункциональной добавки и технико-экономические показатели внедрения полифункциональных добавок ВНВ) рассмотрена возможная технология изготовления полифункциональных добавок ВНВ на пристроечном бетонно-смесительном узле, при строительстве 24-этажного жилого дома с подземной автостоянкой. Рассчитан экономический эффект внедрения полифункциональных добавок для различных марок бетонов с различными техническими характеристиками, с учетом капитальных вложений на дополнительное оборудование для изготовления полифункциональных добавок ВНВ. Основной экономический эффект связан со снижением энергетических и материальных затрат на прогрев бетона, а также снижением материальной себестоимости бетонной смеси, за счет экономии цемента.

Промышленная апробация была успешно проведена при производстве монолитных бетонных смесей на ряде предприятий г.Челябинска: ООО «Легион-С», ЗАО «Специальные Композиционные Материалы», ООО «Стройбетонкомплект».

Выводы по работе:

1. В результате проведенной работы получена эффективная полифункциональная модифицирующая добавка на основе вяжущего низкой водопотребности для монолитных бетонных смесей, которая обеспечивает ускорение твердения на 120...150 % и пределы прочности при сжатии более 30 и 50 МПа соответственно в 1 и 3 суток нормального твердения. При температуре 10 ± 2 °С прирост прочности при введении добавки составляет 200...250 % (более 20 и 40 МПа в 1 и 3 суток), а при температуре 2 ± 2 °С более 300 % (более 2 и 15 МПа). В возрасте 28 суток применение разработанной добавки обеспечивает получение бетонов класса В60. Бетонные смеси с использованием добавки ВНВ до 15 % в массе цемента характеризуются высокой маркой по подвижности П5 и относятся к классу самоуплотняющихся бетонных смесей.

2. Механизм действия добавки заключается в быстром формировании кристаллогидратной структуры на основе высокоактивного вяжущего низкой водопотребности и повышении степени гидратации основного цемента. Это позволяет обеспечить интенсивность процесса гидратации портландцемента в присутствии пластифицирующего вещества без проявления его блокирующего действия и снижения скорости кристаллизации гидратных новообразований на ранних сроках твердения.

3. Для получения наиболее эффективной модифицирующей добавки необходимо использовать ВНВ, изготовленные на основе портландцементов с повышенным содержанием активных минералов алита и трехкальциевого алюмината, которые обеспечивают формирование первичных центров кристаллизации.

4. Введение разработанной добавки до 20 % от массы цемента способствует получению бетонов с маркой по водонепроницаемости W 16...20, что значительно выше водонепроницаемости контрольных образцов бетона (W 2) и пластифицированных образцов того же состава (W10).

5. Регулирование свойств разработанной добавки осуществляется путем изменения соотношения между вяжущим и пластификатором в составе ВНВ. При увеличении количества суперпластификатора С-3 с 1 до 10 % возрастает уплотняющая способность добавки. Оптимальное содержание С-3 в добавке для обеспечения ускорения твердения находится в диапазоне 2...6 % по массе.

6. Разработана технология производства и применения полифункциональных добавок ВНВ на пристроечном БРУ под торговым названием «Micron». Расчетно-экономический эффект от внедрения разработанных полифункциональных добавок ВНВ, при строительстве монолитного 24 этажного жилого дома с подземной автостоянкой составил 4 млн 525 тыс руб. Экономический эффект связан со снижением энергетических и материальных затрат на прогрев бетона, а также снижением себестоимости бетонной смеси, за счет экономии цемента.

Основное содержание работы опубликовано в 10 статьях:

1. Погорелов С.Н., Бутакова М.Д., Духин И.С., **Зырянов Ф.А.** Модифицирование бетонов для монолитного домостроения с помощью современных добавок // Вестник УГТУ-УПИ №12 (83). «Строительство и образование». Екатеринбург, 2006. – с.135-137.
2. Королев А.С., **Зырянов Ф.А.**, Трофимов Б.Я. Быстротвердеющее композиционное вяжущие на основе портландцемента и вяжущего низкой водопотребности // Строительные материалы. Москва, 2007. №4. – с. 72-74.
3. Муштаков М.И., Королев А.С., Бутакова М.Д., **Зырянов Ф.А.** Быстротвердеющие бетоны для монолитного строительства // Сб. трудов «Строительное материаловедение – теория и практика». 2006. – с.183-185.
4. **Зырянов Ф.А.**, Королев А.С., Муштаков М.И. Влияние содержания вяжущего низкой водопотребности на кинетику набора прочности цементных композиций // Международный сб. научных трудов «Материалы и изделия для ремонта и строительства». Новосибирск, 2006. – с. 35-39.
5. Погорелов С.Н., Бутакова М.Д., Духин И.С., **Зырянов Ф.А.** Использование отсевов дробления щебня для производства монолитного бетона // Материалы X международной научно-практической конференции «Проблемы строительного комплекса России. Уфа, 2006. – с.147-148.
6. **Зырянов Ф.А.**, Муштаков М.И., Королев А.С. Перспективные способы ускорения твердения бетонов в современном строительстве// Сб. научных статей областной научно-практической конференции «Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения». Челябинск, 2006. – с.93-96.
7. **Зырянов Ф.А.**, Королев А.С., Трофимов Б.Я. Свойства цементных композиций с добавкой ВНВ, изготовленных из различных видов цемента // Межвуз. сб. науч. тр. «Строительные материалы и изделия». Магнитогорск: МГТУ, 2007. – с. 38 – 44.
8. Муштаков М.И., Семеняк Г.С., Королев А.С., **Зырянов Ф.А.** Способы ускорения твердения бетона // Вестник УГТУ-УПИ. «Строительство и образование». Екатеринбург, 2007. – с.74-76.
9. **Зырянов Ф.А.** Влияние пластифицирующих добавок на свойства цемента // Стройэксперт. Челябинск, 2008. №2. – с. 26-27.
10. **Зырянов Ф.А.**, Королев А.С., Трофимов Б.Я. Исследования быстротвердеющих цементных композиций на основе добавки вяжущего низкой водопотребности // Материалы Международной научно-практической конференции «Строительство-2008». Ростов н/Д: Рост. гос. строит. ун-т, 2008. – с.129-131.

Зырянов Федор Александрович
Добавка на основе вяжущего низкой водопотребности
для быстротвердеющего и высокопрочного монолитного бетона
Подписано в печать 14.10.2008. Заказ 2008587
Формат 60x90/16. Усл. Печ. л. 1,2. Тираж 120 экз
Отпечатано в издательстве ЮУрГУ
454080, Челябинск, пр. Ленина, 76

