

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

О.В. Тараканов

ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ В РАСТВОРЫ И БЕТОНЫ

Пенза 2016

УДК 66.972.16(088.8)
ББК 38.626.1:30.69 Т19
Т19

Рецензенты: заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.И. Огарева», член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор В.Т. Ерофеев;
заведующий кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор В.И. Калашников

Тараканов О.В.

Т19 Химические добавки в растворы и бетоны: моногр. / О.В. Тараканов. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 156 с.

ISBN 978-5-9282-1365-7

Изложены справочные сведения о химических добавках различного функционального назначения для цементных растворов и бетонов. Рассмотрены механизмы действия и эффективность применения химических добавок и наполнителей в цементных строительных материалах.

Монография подготовлена на кафедре «Кадастр недвижимости и право» и предназначена для студентов, аспирантов, инженеров, также может быть полезна работникам строительной индустрии, связанным с производством цементных и композиционных растворов и бетонов.

ISBN 978-5-9282-1365-7

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2016
© Тараканов О.В., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для улучшения строительно-технических и технологических свойств бетонов и растворов при производстве бетонных и железобетонных конструкций применяются специальные и комплексные химические добавки различного функционального назначения.

Бетон – это композиционный строительный материал, приготовляемый на основе минеральных вяжущих веществ, заполнителей микрозаполнителей и модификаторов различных классов и химических свойств.

Применение современных методов исследований процессов гидратации и твердения модифицированных цементных систем и внедрение новых технологий в теорию и практику строительного материаловедения позволяют получать материалы с заданными свойствами, управлять процессами гидратации и твердения на всех уровнях формирования структуры композиционных строительных материалов и эффективно внедрять новые ресурсосберегающие технологии в строительное производство. Химические добавки и модификаторы в этих процессах выполняют одну из основных задач – направленно воздействуют на химические и физические процессы как на молекулярном уровне, так и на стадии формирования макроструктуры цементных материалов.

Наиболее широко в производстве растворов и бетонов применяются пластифицирующие добавки, гипер- и суперпластификаторы, регуляторы схватывания и твердения, воздухововлекающие, поризующие, повышающие долговечность цементных материалов, придающие им специальные свойства, а также комплексные полифункциональные модификаторы. Значительно увеличивается выпуск высокопрочных многокомпонентных бетонов нового поколения, в составе которых наряду с традиционными материалами используются ультрадисперсные и микрозаполнители различной химической природы и свойств, позволяющих совместно с гипер- и суперпластификаторами получать высокотехнологичные бетонные смеси с низким водотвердым отношением и высокопрочные бетоны, обладающие уникальными свойствами и высокой долговечностью.

Производство химических добавок постепенно выделяется в самостоятельную и интенсивно развивающуюся отрасль промышленности строительных материалов. В настоящее время в России количество модифицированных бетонов составляет 60–70 % от общего выпуска, и, надо полагать, в недалеком будущем многокомпонентные бетоны с полифункциональными химическими добавками, микро- и макрозаполнителями станут традиционными.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ

В соответствии с ГОСТ 24211–2008 добавки для бетонов подразделяются на следующие типы:

1. Регулирующие свойства бетонных и растворных смесей
 - 1.1. Пластифицирующие:
 - суперпластифицирующие
 - пластифицирующие
 - 1.2. Водоредуцирующие
 - суперводоредуцирующие
 - водоредуцирующие
 - 1.3. Стабилизирующие
 - 1.4. Регулирующие сохраняемость подвижности
 - 1.5. Увеличивающие воздухо- (газо) содержание
2. Добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов
 - 2.1. Регулирующие кинетику твердения:
 - ускорители
 - замедлители
 - 2.2. Повышающие прочность
 - 2.3. Снижающие проницаемость
 - 2.4. Повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре
 - 2.5. Повышающие морозостойкость
 - 2.6. Повышающие коррозионную стойкость
 - 2.7. Расширяющие
3. Придающие бетонам и растворам специальные свойства
 - 3.1. Противоморозные
 - для «холодного» бетона
 - для «теплого» бетона
 - 3.2. Гидрофобизирующие
4. Минеральные добавки
 - тип 1 – активные минералы
 - тип 2 – инертные минералы
 - 4.1. Активные минеральные добавки:
 - обладающие вяжущими свойствами
 - обладающие пуццолановой активностью обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью.

2. ДОБАВКИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА БЕТОННЫХ И РАСТВОРНЫХ СМЕСЕЙ

2.1. Пластифицирующие добавки

В соответствии с ГОСТ 24211–2008 пластифицирующие добавки разделены на 2 подгруппы:

- 1) суперпластифицирующие;
- 2) пластифицирующие.

2.2. Механизм действия пластифицирующих добавок

Пластифицирующие добавки различных классов, и особенно суперпластификаторы, широко применяются в строительстве и позволяют за счет снижения водоцементного отношения при сохранении заданной подвижности бетонной смеси значительно повышать прочность и долговечность изделий.

Всесторонние исследования суперпластификаторов (СП) новых поколений и свойств цементных композиций с суперпластификаторами выполнены В.Г. Батраковым и его школой [4, 5]. По современным представлениям механизм диспергирующего и реологического действия СП различных классов на цементно-водные системы обусловлен протеканием следующих физико-химических процессов:

1) адсорбцией молекул СП на поверхности цементных минералов и гидратных новообразований;

2) коллоидно-химическими явлениями предотвращения коагуляции (агрегации) на дальнем и ближнем уровнях;

3) электрокинетическим явлением, определяющим электростатическое отталкивание частиц при изменении потенциала с введением СП. Химическая общность всех пластификаторов и СП1 заключается в наличии кислородных групп в молекуле, на которых локализован или делокализован отрицательный заряд, за счет ионизации мономерной или олигомерной молекулы в щелочной среде. Адсорбция последних осуществляется вследствие нуклеофильной атаки активных центров поверхности. Адсорбционная и наивысшая пластифицирующая способности зависят от величин индукционных эффектов (наличия в молекуле электрооттягивающих групп), величин мезомерных (резонансных) эффектов, т.е. выравнивания зарядов и связей вследствие делокализации и растекания электронов по анионоактивной функциональной группе или в целом по молекуле. Для обеспечения максимального разжижающего эффекта пластификаторы не должны способствовать образованию пространственных коагуляционных структур, как в объеме, так и в поверхностных слоях твердых веществ при ад-

сорбции. Они должны препятствовать протеканию многослойной адсорбции воды на поверхности частиц и способствовать образованию минимальной прослойки динамически свободной воды, превращая полусухие порошки в жесткие пасты и жесткие пасты в жидкообразное состояние [16].

В работах В.Б. Ратинова механизм действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) объясняется следующими факторами [9, 24].

1. Моно- или полимолекулярная адсорбция ПАВ на поверхности главным образом гидратных новообразований. При этом уменьшается межфазовая энергия и обеспечивается дезагрегация частиц, высвобождается большая часть иммобилизированной воды, обеспечивающей пластифицирующий эффект. Кроме того, сами адсорбционные слои способны сглаживать микрошероховатости частиц, уменьшая коэффициент трения между ними.

2. Изменение коллоидно-химических явлений на границе раздела фаз в присутствии ПАВ. Однако некоторые ученые [24] считают, что к наиболее важным следует отнести физико-химические и химические процессы – адсорбцию, хемосорбцию на поверхности гидратных фаз, тогда как отрицательный ξ -потенциал является лишь откликом на эти процессы, т.е. их следствием.

3. Химические взаимодействия между цементными минералами, продуктами их гидратации и добавками ПАВ, особенно если эти добавки представляют собой органические кислоты, их производные, углеводы и растворимые в воде соли щелочных металлов, участвующие в обменных реакциях с гидроксидом кальция с образованием как хорошо, так и труднорастворимых солей кальция, а также хелатных соединений.

Пластифицирующие добавки оказывают модернизирующее влияние на морфологию гидратных фаз. В результате адсорбции тормозится рост кристаллов и, следовательно, структура цементного камня становится более дисперсной и плохо закристаллизованной. Сорбируясь на наиболее активных гранях, добавки ПАВ изменяют форму гидратных фаз, они становятся короче и тоньше, изменяется их анизометрия [24].

Механизм пластифицирующего действия пластификаторов и суперпластификаторов зависит от степени поликонденсации. Наибольший пластифицирующий эффект обеспечивают «тяжелые» (число молекул в цепи $n = 10...17$), а не «средние» фракции СП. Вместе с тем с ростом длины цепи увеличивается вероятность появления «мостикового» эффекта одновременной адсорбции полимерных молекул на двух и более частицах вяжущего, что может привести к снижению дезагрегирующей способности СП. При рассмотрении классификации пластифицирующих добавок по основному технологическому действию на бетонную смесь синтетические СП целесообразно отнести к одной группе, а традиционные – к другой.

За редким исключением ПАВ одновременно действуют как замедлители твердения, в то время как применение суперпластификаторов в меньшей степени отражается на этих процессах. Это обусловлено главным образом тем, что обычные пластификаторы получают, как правило, из побочных продуктов промышленности, в состав которых наряду с пластифицирующими веществами входят соединения, не обладающие разжижающим действием и зачастую оказывающие негативное влияние на процессы гидратации и твердения цементных материалов. Суперпластификаторы являются продуктами, которые производятся по строгому технологическому регламенту и имеют стабильный состав [24].

По своей природе суперпластификаторы разделяют на четыре группы: I – сульфированные меламиноформальдегидные смолы, II – продукты конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, III – модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахаров) лигносульфонаты, IV – добавки на основе поликарбоксилатов и некоторые другие.

Суперпластификаторы представляют собой анионоактивные органические вещества коллоидного размера с большим количеством полярных групп в цепи.

При адсорбции на зернах цемента и новообразованиях добавки разжижители создают «стерический» эффект отталкивания. Этот эффект обусловлен формами цепей и характером зарядов на поверхности зерен цемента и гидратов. Применение суперпластификаторов позволяет в среднем в 3...4 раза повысить пластичность растворных и бетонных смесей.

В последние годы в технологии бетонов широко используются гиперпластификаторы на поликарбоксилатной основе различающиеся длиной боковых цепей и плотностью зарядов (Melflux 1641F с короткими боковыми гидрофобными цепями и Melflux 2651F и 5581F с длинными боковыми цепями). Механизм действия поликарбоксилатных гиперпластификаторов основан на совокупности электростатического и стерического (пространственного) эффектов. Последний достигается за счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. В следствии этого водоредуцирующее действие таких пластификаторов значительно сильнее и продолжительнее по времени, чем у обычных. Применение поликарбоксилатных суперпластификаторов позволяет снижать водопотребность растворных и бетонных смесей на 30 и более процентов.

Действие суперпластификаторов ограничивается 2...3 ч с момента их введения, и после первоначального замедления процессов гидратации и образования коагуляционной структуры наступает ускорение твердения бетона. Это объясняется тем, что адсорбционный слой добавки на поверхности зерен цемента проницаем для воды, а дефлокулирующее действие ПАВ увеличивает поверхность контакта цемента и воды, что приводит к увеличению степени гидратации и росту числа гидратных новообразований.

В общем случае пластифицирующая и адсорбционная способность разжижителей различных классов определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются длина и строение углеводородной цепи и молекулярная масса соединения. С этой точки зрения наиболее перспективными являются пластификаторы линейной структуры, характеризующейся наличием радикалов большей молекулярной массы типа нафталина, меламин, антрацена, фенола и активных функциональных групп типа сульфо-, amino- и карбоксигрупп моно- или поликарбоновых кислот, способных реагировать с цементными минералами и продуктами их гидратации.

Суперпластификаторы вводят в бетонные смеси в виде водных растворов рабочей концентрации из расчета содержания добавки в пределах 0,3...1,5 % массы цемента. Количество суперпластификатора для растворов и бетонов, приготавливаемых на высокоалюминатных цементах, возрастает, поскольку интенсивность уменьшения подвижности бетонной смеси во времени зависит от количества метастабильных гидроалюминатов кальция, формирующихся в цементных системах на ранних этапах гидратации.

Суперпластификаторы в основном являются синтетическими полимерными веществами и имеют высокую стоимость, поэтому их использование в бетонных и растворных смесях должно быть экономически обосновано.

Вместе с тем супер- и гиперпластификаторы широко используются в строительстве как индивидуально, так и в составе комплексных добавок. Применение суперпластификаторов позволяет не только получать высокотехнологичные растворные и бетонные смеси, но и значительно повышать прочность растворов и бетонов. Применение эффективных суперпластификаторов, фракционированных активных минеральных добавок и микронаполнителей является необходимым условием для получения высокопрочных и долговечных бетонов. К среднепластифицирующим добавкам относятся вещества гидрофильного типа, широко применяемые органические продукты, такие как лигносульфонаты, некоторые эфиры и другие вещества, молекулы которых содержат значительное число функциональных групп различной полярности и неполярные радикалы.

При адсорбции на частицах цемента влияние оказывают не все полярные группы таких ПАВ, а только те, которые обращены в сторону твердой фазы: некоторые наименее «фильные» из них, как и неполярные органические радикалы, обращены наружу. Такой адсорбционный слой влияет прежде всего на состояние зерен цемента. Хотя сама пленка может быть моно- или бимолекулярной (в зависимости от дозировки пластификатора), за счет дальнедействующих вандерваальсовых сил она удерживает вблизи себя достаточно толстые слои воды, создающие гидродинамическую смазку между частицами.

Важной особенностью гидрофильных ПАВ является их пептизирующее действие. Пептизация заключается в разделении агрегатов на отдельные частицы под влиянием раздвигающего действия активной поверхности цементных частиц в процессе гидратации и гидролиза, что в свою очередь ускоряет взаимодействие цемента с водой и уменьшает количество непрореагировавшего клинкерного материала.

Обычные пластификаторы при использовании даже в небольших количествах (0,2...0,25 % массы цемента) замедляют процессы гидратации и твердения цементных материалов. Замедление связано главным образом с адсорбцией добавок на поверхности цементных минералов и новообразований. С увеличением количества пластификаторов в смеси проницаемость адсорбционных слоев снижается, что приводит к значительному замедлению процессов гидратации и твердения и в конечном счете к снижению прочности бетона. Такой механизм действия, характерный для ряда гидрофилизирующих ПАВ, обусловлен особенностями пространственного строения молекул этих соединений. Замедление роста отдельных зародышей вызывает увеличение общего их числа, т.е. дисперсность кристаллических продуктов гидролиза и гидратации цемента значительно увеличивается, что может оказывать положительное влияние на плотность формирующейся структуры, деформативную способность цементного камня и предельную растяжимость бетона.

При адсорбции ПАВ на центрах кристаллизации шпониинийсодержащих фаз происходит их стабилизация, заключающаяся в уменьшении скорости роста и накоплении большого количества мельчайших частиц новообразований (часто рентгеноаморфных или плохо закристаллизованных), т.е. дисперсность возникающих структур твердения при введении повышенных концентраций ПАВ возрастает. Это относится как к частицам твердой фазы, так и к среднему эффективному диаметру пор и капилляров.

При больших дозировках добавок происходит повышение вязкости среды, а также увеличение адсорбции ПАВ на гидратных новообразованиях, приводящие к значительному замедлению процессов твердения бетона. При передозировке гидрофилизирующих ПАВ возможно вовлечение в бетонную смесь пузырьков воздуха, но они изолированы и легко удаляются из смеси при перемешивании.

Пластифицирующий эффект анионоактивных олигомеров на основе технических лигносульфонатов подвержен существенным колебаниям в зависимости от степени их конденсации. Конформационное строение конденсатов лигносульфоновых кислот до настоящего времени окончательно не установлено в связи с высокой степенью нерегулярности и разветвления макромолекул, построенных из остатков конферилового и синапового фенолоспиртов, соединенных углерод-углеродными и простыми эфирными связями. Активными функциональными группами в технических лигно-

сульфоатах с различными катионами являются сульфо- и гидроксильные группы, обеспечивающие хемосорбционную связь с поверхностью твердой фазы [12].

Вместе с тем наряду с широким применением новейших технологий производства бетонных смесей и бетонов с суперпластификаторами уровень использования умеренных и недорогих пластификаторов в строительном производстве не снижается. Комплексные модификаторы на основе лингосульфоната технического (ЛСТ) и других пластификаторов широко применяются не только в производстве бетонов на основе цементных материалов, но и в составах на основе бесцементных вяжущих, например, шлаковых, карбонатно-шлаковых, глиношлаковых и т.д.

Механизм действия пластифицирующе-воздухововлекающих добавок, являющихся веществами гидрофобного типа, заключается в вовлечении в бетонную смесь мельчайших пузырьков воздуха и образовании на поверхности зерен цемента тонких мономолекулярных гидрофобных пленок. Введение таких добавок резко уменьшает смачивание цементных зерен водой, что приводит к замедлению реакций гидратации и гидролиза клинкерных минералов и, следовательно, к сохранению на некоторое время начальной вязкости цементного теста.

Количество вовлеченного воздуха может составлять до 5 % от объема смеси. Это приводит к увеличению объема цементного теста, выполняющего роль реологической матрицы, благодаря чему и достигается эффект пластификации. Наиболее эффективным является использование пластификаторов гидрофобного типа в «тощих» смесях.

Пластифицирующие добавки, как и гидрофилизирующие, замедляют период начального структурообразования и рост пластической прочности цементных смесей.

Система равномерно распределенных пор с гидрофобизированной поверхностью в затвердевшем бетоне снижает капиллярный подсос влаги и тем самым уменьшает проницаемость бетона. В процессе замораживания образовавшиеся поры, подобно контракционным, выполняют роль демпферов: снижают напряжения и деформации, обеспечивая повышенную морозостойкость материала. Поэтому основным экономическим эффектом применения слабопластифицирующих добавок помимо снижения водопотребности бетонных смесей и сокращения расхода цемента является повышение долговечности железобетонных конструкций [13].

Суперпластифицирующие добавки

Суперпластификатор С-3 – добавка на основе натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Жидкость темно-коричневого цвета или неслеживающийся порошок, хорошо растворимый в воде.

Суперпластификатор СМФ (модификация разжижителя С-3) – смесь полимерных соединений различной молекулярной массы, получаемая при конденсации сульфокислот нафталина и П-фенолсульфокислоты с формальдегидом, нейтрализованная едким натром. Водный раствор коричневого цвета.

Дофен ДФ – продукт поликонденсации сульфокислот нафталина, его производных и аналогов с формальдегидом при использовании моечных кислот – отходов производства очищенных сортов нафталина. Жидкость темно-коричневого цвета.

Суперпластификатор 10-03 – олигомерный продукт поликонденсации сульфированного триметиллолмеламина. Прозрачная, слегка желтоватая жидкость.

Суперпластификатор НКНС 40-03 – добавка представляет собой смесь натриевых солей продуктов поликонденсации с формальдегидом сульфированных ароматических углеводов, выделяемых при каталитическом крекинге и пиролизе нефтепродуктов. Водный 20-процентный раствор без цвета и запаха.

Меламинформ альдегидная анионоактивная смола марки МФ-АР – продукт поликонденсации меламина, формальдегида и сульфанилата натрия. Прозрачная желтоватая жидкость. Не допускается разогрев «острым» паром.

Суперпластификатор «Полипласт СП-1» – смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы. Добавка производится двух типов, с ненормируемым воздухововлечением и при добавлении воздухоподавляющего компонента – с пониженным (нормируемым) воздухововлечением (тип воздухоподавляющий (ВП)). Добавка может быть использована при изготовлении монолитных и сборных железобетонных изделий, и конструкций из тяжелого, легкого и ячеистого бетона в строительстве различного назначения: гражданском, промышленном, транспортном, дорожном и т.д., в том числе при изготовлении изделий и конструкций систем питьевого водоснабжения. При применении тепловой обработки сборных и монолитных железобетонных конструкций, изготовленных из бетона с добавкой «Полипласт СП-1», рекомендуется изотермический прогрев выполнять при температуре не выше 80 °С. Дальнейшее повышение температуры тепловлажностной обработки (ТВО) может привести к потере прочности изделий. Добавка не нарушает пассивного состояния арматуры в бетоне. Выпускается в форме водорастворимого порошка коричневого цвета или водного раствора темно-коричневого цвета концентрацией не менее 32 %. Рекомендуются диапазоны дозирования составляет 0,4...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество.

Суперпластификатор «Полипласт СП-3» – смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы, лигно-

сульфонатов технических, промышленной смеси тиосульфата и роданида натрия. Добавка производится двух типов: с ненормируемым воздухововлечением и при добавлении воздухоподавляющего компонента – с пониженным (нормируемым) воздухововлечением (тип ВП). Добавка может быть использована при изготовлении монолитных и сборных железобетонных изделий, и конструкций из тяжелого, легкого и ячеистого бетона в строительстве различного назначения: гражданском, промышленном, транспортном, дорожном и т.д., в том числе при изготовлении изделий и конструкций систем питьевого водоснабжения. При применении тепловой обработки железобетонных конструкций из бетона с добавкой «Полипласт СП-3» рекомендуется:

- 1) время предварительной выдержки принимать не менее 4 ч;
- 2) скорость подъема температуры принимать не более 10...15 °С/ч;
- 3) изотермический прогрев осуществлять при температуре не более 70 °С.

Добавка выпускается в форме водорастворимого порошка коричневого цвета или водного раствора темно-коричневого цвета концентрацией не менее 32 %.

Суперпластификатор «Полипласт СП-4» – смесь сополимеров на основе нафталинсульфокислоты. Добавка может быть использована при изготовлении монолитных и сборных железобетонных изделий и конструкций из тяжелого, легкого и ячеистого бетона в строительстве различного назначения: гражданском, промышленном, транспортном, дорожном и т.д. При применении тепловой обработки сборных и монолитных железобетонных конструкций, изготовленных из бетона с добавкой «Полипласт СП-4», изотермический прогрев рекомендуется выполнять при температуре не выше 80 °С. Дальнейшее повышение температуры ТВО может привести к потере прочности изделия. Добавка не нарушает пассивного состояния арматуры в бетоне. Добавка выпускается в форме водорастворимого порошка темно-коричневого цвета или водного раствора коричневого цвета концентрацией не менее 32 %. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки для товарного бетона составляет 0,4...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество.

Полипласт Премиум – первый в мире нафталинформальдегидный суперпластификатор с измененной молекулярной структурой, имеющий дозировки, близкие к поликарбоксилатам. По своим потребительским свойствам добавка Полипласт Премиум соответствует требованиям ГОСТ-24211 для пластифицирующих-водоредуцирующих добавок. Полипласт Премиум рекомендуется применять при производстве: товарного и сборного бетона; предварительно напряженных конструкций и высокопрочного бетона; конструкций из легкого бетона на пористых заполнителях; Конструкций из мелкозернистого бетона. Суперпластификатор с низкими дози-

ровками Полипласт Премиум обеспечивает: улучшение смачивания и равномерность диспергирования цемента; улучшение удобоукладываемости бетонной смеси без снижения прочности бетона в нормируемые сроки за счет водопонижения; повышение ранней прочности, водонепроницаемости и долговечности бетона; снижение расхода цемента при неизменных характеристиках бетона; снижение водопотребности бетонной смеси. Суперпластификатор Полипласт Премиум не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Рекомендуемая дозировка добавки 0,25...0,4 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде добавка Полипласт Премиум вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде. После введения Полипласт Премиум в бетонную смесь необходимо обеспечить достаточное время перемешивания с целью равномерности распределения добавки в соответствии с нормативными требованиями.

Полипласт СП СУБ – нафталинформальдегидный суперпластификатор для самоуплотняющихся бетонов, в состав которого дополнительно включены регулятор структурообразования и стабилизатор. Выпускается двух типов: тип 1 – суперпластификатор; тип 2 – суперпластификатор с длительной сохраняемостью.

По своим потребительским свойствам добавка Полипласт СП СУБ соответствует требованиям ГОСТ 24211 для пластифицирующих-водоредуцирующих добавок. Является суперпластификатором для производства высокоподвижных не расслаивающихся бетонных смесей для бетонирования густоармированных конструкций; самоуплотняющихся бетонов; легко укладываемых бетонных смесей; сборного железобетона и товарных бетонов с высокой ранней прочностью.

Возможное использование добавки в качестве обычного суперпластификатора позволяет: улучшить смачивание и равномерность диспергирования цемента; за счет водопонижения повысить раннюю прочность, водонепроницаемость и долговечность бетона или снизить расход цемента при неизменных характеристиках бетона; увеличить сохраняемость подвижности бетонной смеси по сравнению с традиционными суперпластификаторами; снизить водопотребность бетонной смеси. Суперпластификатор Полипласт СП СУБ не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Дозировка: для самоуплотняющихся бетонов 1,1...1,5 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество; для рядовых бетонных смесей и строительных растворов: тип 1: 0,6...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде добавка вводится вместе с водой затворения; в сухом виде предварительно разводится в воде.

Динамикс СП-180 – суперпластификатор с длительной сохраняемостью бетонной смеси на основе пластифицирующего и замедляющего компонентов. По своим потребительским свойствам добавка Динамикс СП-180 отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и добавкам, регулирующим сохраняемость подвижности бетонной смеси по ГОСТ 24211, EN 934-2. Добавка производится 2-х типов: тип 1 – суперпластификатор с длительной сохраняемостью; тип 2 – суперпластификатор с пониженной оптимальной дозировкой и длительной сохраняемостью при умеренных и высоких исходных подвижностях. Рациональной областью применения добавки Динамикс СП-180 является приготовление товарного бетона, в том числе при возведении массивных монолитных конструкций с целью снижения или замедления тепловыделения при твердении бетона. Рекомендуемый диапазон дозировок суперпластификатора Динамикс СП-180 составляет 0,5–0,9 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде суперпластификатор Динамикс СП-180 вводится вместе с водой затворения, в сухом виде – предварительно разводится в воде.

Динамикс ПК – увеличивающий сохраняемость подвижности суперпластификатор на основе полиоксиэтиленовых производных полиметакриловой кислоты. По своим потребительским свойствам добавка Динамикс ПК отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и добавкам, регулирующим сохраняемость подвижности бетонной смеси по ГОСТ 24211. Областью применения суперпластификатора Динамикс ПК является: возведение массивных монолитных конструкций; изготовление монолитных бетонных и железобетонных изделий, и конструкций из тяжелого и мелкозернистого бетона, твердеющих в нормальных условиях или с применением электропрогрева; производство строительных растворов.

Суперпласт Базис – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности с П1 до П5 и сохраняемость до 90 минут. В основе продукта лежат полиметиленафталинсульфонаты и эфиры карбоновых кислот различной молекулярной массы. Дополнительно обеспечивает повышение связности бетонной смеси и отсутствие растворо- и водоотделения. Мало чувствителен к передозировкам. Дозировка 0,4–1 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Производитель ООО «Суперпласт».

Суперпласт Прима – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности с П1 до П5 и сохраняемость 180 минут без потери прочности бетона, начиная с трехсуточного возраста. В основе продукта лежат полиметиленафталинсульфонаты различной молекулярной массы и ПАВЫ природного происхождения. Также позволяет производить работы с массивами бетона при заливке фундаментов, массивных плит, промыш-

ленных полов. Дозировка 0,35...0,7 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Производитель ООО «Суперпласт».

Суперпласт Ультра – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности с П1 до П5 и сохраняемость до 240...300 минут без потери прочности бетона во все сроки твердения, начиная с трехсуточного возраста. В основе продукта лежат полиметиленафталинсульфонаты различной молекулярной массы, ПАВы природного происхождения, а также производные карбоновых кислот. Дополнительно позволяет производить работы с массивами бетона при заливке фундаментов, массивных плит, промышленных полов. Дозировка 0,25...0,7 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Производитель ООО «Суперпласт».

Суперпласт Аэро – комплексная добавка, обеспечивающая пластификацию бетонной смеси с П1 до П5 и сохраняемость до 150 минут. Позволяет получать бетоны с повышенными показателями по водопроницаемости и морозостойкости. В основе продукта заложены полиметиленафталинсульфонаты различной молекулярной массы, ПАВы природного происхождения с кремнийорганическими соединениями. Дозировка 0,4...0,7 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Производитель ООО «Суперпласт».

Суперпласт Стандарт – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности с П1 до П5 и сохраняемость до 120 минут. В основе продукта лежат полиметиленафталинсульфонаты различной молекулярной массы, ПАВы природного происхождения и органических соединений. Дополнительно позволяют добиться высокой прочности в ранние сроки твердения, что увеличивает оборачиваемость опалубки. Дозировка 0,35...0,8 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Производитель ООО «Суперпласт».

Эдванс Супер – суперпластификатор на поликарбоксилатной основе, регулятор сохранения подвижности. Добавка предназначена для использования при производстве товарного бетона, обеспечивает сохранение реологических свойств бетонной смеси до 6 часов без потери подвижности. Обеспечивает интенсивную кинетику набора прочности с 2 суток нормального твердения бетона. Дозировка 0,2...1,2 % (по жидкому продукту) от массы цемента. Производитель ООО «Суперпласт».

Эдванс Ферро – суперпластификатор на поликарбоксилатной основе, регулятор набора прочности. Добавка предназначена для использования при производстве ЖБИИК в заводских условиях. Обеспечивает водоредуцирование до 25...30 %, интенсивное твердение бетона при тепловой обработке, в том числе при сниженных температурах изотермической выдержки. Дозировка 0,2...1,2 % (по жидкому продукту) от массы цемента. Производитель ООО «Суперпласт».

Суперпластификаторы на поликорбанатной основе группы «Хидетал»: (Хидетал ГП-9 альфа, бета, гамма) Основные свойства пластификации, водоредуцирование. Дополнительные свойства: ускоренный набор прочности, повышение морозостойкости, водонепроницаемость. Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Дозировка от 0,4 до 2 % от массы цемента.

Производитель ООО Группа предприятий «СКГ – Стандарт (Россия, Республика Беларусь, Украина).

Суперпластификаторы зарубежных производителей

Chriso fluid – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Chriso (Франция).

Agiplast – продукт на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Rhona (Франция).

Mighty – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Cao Soar (Япония).

Melmenl F10, Melment F15G – химическая основа – меломинформальдегид. Порошки белого цвета. Производитель: Hoechst Chemie, SKW (Германия).

Izola FM-86 – добавка на основе сульфированных меламиноформальдегидных смол. Производитель: Izola Bauchemie (Германия).

Melflux 2651 F – гиперпластификатор, поликарбоксилатный эфир первого поколения. Порошок желтоватого цвета. Обладает эффектом замедления схватывания цемента. Дозировка – 0,1...0,3 % от всей массы. Производитель: SKW (Германия).

Melflux 1641 F – гиперпластификатор, поликарбоксилатный эфир третьего поколения. Порошок желтоватого цвета. Не влияет на схватывание цемента. Дозировка – 0,2...0,5 % от всей массы. Производитель: SKW (Германия).

Melflux 5581F – гиперпластификатор, поликарбоксилатный эфир. Порошок желтоватого цвета. Дозировка – 0,1...0,3 % от всей массы. Производитель: SKW (Германия).

Melflux PP 100 F (Melflux PP 200 F) – гиперпластификаторы, поликарбоксилатные эфиры первого поколения. Порошок белого или желтоватого цвета. Обладают ярко выраженным эффектом замедления схватывания цемента. Дозировка – 0,2...0,5 % от всей массы. Производитель: SKW (Германия).

Addiment FM 32 – суперпластификатор универсальный с длительным временем действия (до 90 мин). Продукт на основе поликарбоксилатов в виде жидкости коричневого цвета, плотностью 1140 кг/м³. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,6 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Addiment FM 40 – суперпластификатор на основе поликарбоксилатов для самоуплотняющегося бетона. Продукт в виде жидкости коричневого цвета, плотностью 1050 кг/м^3 ; не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – $0,2 \dots 2,5 \%$ от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Addiment FM 62 – суперпластификатор на основе поликарбоксилатов со стабилизирующим эффектом. Добавка не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – $0,2 \dots 1,8 \%$ от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Fluimax – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Maxfer (Италия).

Flux I – порошковый продукт на основе акрилового модифицированного полимера. Рекомендуемая дозировка – $0,2 \dots 0,4 \%$ от массы цемента. Производитель: Vinavil S. p. A. группы МАПЕИ (Италия).

Conplast M1 – добавка на основе сульфированных меламиноформальдегидных смол. Производитель: Chemical Building Products (Великобритания).

Cormix – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Rhodia (Великобритания).

Sealoplaz Super – добавка на основе сульфированных меламиноформальдегидных смол. Производитель: Sealocrete Group (Великобритания).

Lomar D – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Diamond Shamrock (США).

Protard – добавка на основе производных оксикарбоновых кислот. Производитель: Protex Industries (США).

PSP – добавка на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Производитель: Protex Industries (США).

Sikament-FF – добавка на основе сульфированных меламиноформальдегидных смол. Жидкость коричневого цвета, плотностью 1230 кг/м^3 . Рекомендуемая дозировка – $0,6 \dots 3,0 \%$ от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Sika ViskoCrete-20HE – гиперпластификатор третьего поколения на основе модифицированных поликарбоксилатов. Продукт в виде коричневатой жидкости плотностью $1,08 \text{ кг/л}$. Не содержит хлоридов или других веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – $0,2 \dots 1,4 \%$ от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Sika ViskoCrete-3 – суперпластификатор третьего поколения на основе модифицированных поликарбоксилатов для бетонов и растворов. Продукт в виде зеленоватой жидкости плотностью 1090 кг/м^3 . Не содержит хлоридов или других веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка для высокоподвижного бетона – $0,4 \dots 1,2 \%$ от массы цемента;

для самоуплотняющегося бетона – 1,0...3,0 % массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Sika ViskoCrete-5 – суперпластификатор третьего поколения на основе модифицированных поликарбоксилатов для бетонов и растворов. Продукт в виде мутной жидкости плотностью 1,1 кг/л. Не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка для высокоподвижного бетона – 0,2...0,6 % массы цемента; для самоуплотняющегося бетона – 0,3...0,8 % от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Sika ViskoCrete-5-600, *Sika ViskoCrete-5-800* – суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатов для бетонов и растворов. Продукты в виде мутной жидкости с коричневатым оттенком, плотностью 1100 кг/м³. Добавка не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка для высокоподвижного бетона – 0,2...0,6 % от массы цемента; для самоуплотняющегося бетона – 0,3...1,2 % от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

RHEOBUILD 2000 – жидкий гиперпластификатор, не содержащий хлора, разработан для высококачественного бетона с расходом цемента не менее 400 кг/м³. Водорастворимая добавка на основе сульфонат-ных полимеров с различным молекулярным весом. Производитель: «Люберецкий комбинат СМиК».

Пластифицирующие добавки

Феррокрит Оптима – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности от П1 до П4 и достижение необходимой отпускной прочности. Представляет собой смесь эфиров карбоновых кислот различной молекулярной массы в сочетании с поверхностно-активными веществами природного происхождения и соевым компонентом. Дополнительно обеспечивает повышение связности бетонной смеси и отсутствие растрескивания и водоотделения. Малочувствителен к передозировкам. Дозировка 0,6–1,2 % от массы цемента.

Феррокрит Прима – комплексная добавка, обеспечивающая увеличение подвижности от П1 до П3, высокую кинетику набора прочности. В основе продукта лежат полиметиленафталинсульфонаты и эфиры карбоновых кислот различной молекулярной массы. Дополнительно обеспечивает повышение связности бетонной смеси и отсутствие растрескивания и водоотделения. Малочувствителен к передозировкам. Может применяться для формирования жестких смесей. Дозировка 0,7-1,4 % от массы цемента.

Полипласт Вибро – добавка на основе производных нафталинсульфокислот, улучшающий уплотнение и укладку жестких бетонных смесей. По своим потребительским свойствам добавка Полипласт Вибро соответствует требованиям ГОСТ 24211 для пластифицирующих-водоредуцирующих добавок. Полипласт Вибро применяется для производства жестких бетон-

ных смесей, используемых для изготовления изделий с применением вибрационных машин и вибропрессованных изделий. Добавка Полипласт Вибро не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Дозировка: для жестких, сверхжестких бетонов и пескобетонов 0,15... 0,25 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде добавка Полипласт Вибро вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде.

Полипласт П-1 – представляет собой смесь лигносульфонатов натрия, неорганических натриевых солей и пеногасителя. По своим потребительским свойствам добавка Полипласт П-1 соответствует требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам ГОСТ 2421. Предпочтительной областью применения добавки Полипласт П-1 является приготовление товарного бетона. Также добавка может быть использована при изготовлении монолитных и сборных железобетонных конструкций из тяжелого, легкого и ячеистого бетона в строительстве различного назначения. При применении пластификатора Полипласт П-1 при производстве; конструкций следует проконсультироваться в отделе технической поддержки. Пластификатор П-1 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Полипласт П-1 для товарного бетона составляет 0,2...0,45 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде добавка Полипласт П-1 вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде.

Динамикс П 120(90) – смесь полиметиленафталинсульфоната натрия и лигносульфоната натрия. Может включать антивспениватель. Рациональной областью применения добавки является приготовление товарного бетона. Добавку рекомендуется применять при возведении массивных монолитных конструкций с целью снижения или замедления тепловыделения при твердении бетона. Добавка не нарушает пассивного состояния стальной арматуры в бетоне. Добавка выпускается в форме водорастворимого порошка коричневого цвета или водного раствора коричневого цвета концентрацией не менее 32 %. В зависимости от требований к бетону добавку следует вводить в количестве 0,3–0,5 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Для обеспечения подвижности бетонных и растворных смесей в пределах 2 ч следует увеличить дозировку добавки до 0,4...0,6 %, при этом следует учитывать сопутствующий эффект снижения прочности в ранние сроки твердения бетона.

Аплассан АЛЛ – продукт переработки сульфатсодержащих отходов акрилатных производств. Жидкость темно-коричневого цвета. Имеет слабощелочную реакцию. По механизму действия – пластификатор- стабилизатор

тор. Бетонная смесь обладает значительной тиксотропией. и повышенной удобоукладываемостью при вибрационном воздействии. Возможно замедление темпа твердения при передозировке.

Лигнопан Б-1 – высокоактивный пластификатор на основе лигносульфонатов, эфиров целлюлозы и сополимеров акрилового ряда для бетонов и растворов. Темно-коричневый раствор 30 % концентрации или порошок, легко растворимый в воде. Дозировка 0,2...0,6 от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Лигнопан Б-3 – продукт из фракционированных лигносульфонатов, неорганических солей простых эфиров целлюлозы и сополимеров акрилового ряда. Обладает стабилизирующим эффектом.

Лигносультаты технические – продукт, образующийся при переработке древесины. Вязкая жидкость темно-коричневого цвета, хорошо растворяется в воде. Дозировка 0,1...0,5 % от массы цемента. При повышенных дозировках возможно замедление твердения.

Лигносультат технический модифицированный ЛСТМ-2 – продукт взаимодействия технических лигносульфонатов натрия и водорастворимой карбамидной смолы. Вязкая темно-коричневая или темно-желтая жидкость, хорошо растворимая в воде.

В технологии бетонов возможно использование других модифицированных лигносульфонатов:

ХДСК-1 – модификация механохимической обработкой щелочью.

ХДСК-3 – то же, с введением полиэтиленгликолей.

МТС-1 – модификация при введении высших жирных спиртов или отходов их производства.

НИЛ-20 – обработка цементной суспензией.

НИЛ-21 – введение пеногасителей пропинола.

МЛС – конденсация с формальдегидом.

ОКЗИЛ (хромлигносульфонаты кальция) – обработка бихроматами в кислой среде.

КЕМ – фракционирование лигносульфонатов гидроксидом кальция с последующей обработкой содой.

ЛСТ-МЩ-1 – добавление отработанного моносультитного щелока.

КОД-С – добавление соапстока.

Плава дикарбоновых кислот ПДК – смесь адипиновой, глутаровой и янтарной кислот, отход производства адипиновой кислоты. Плава от темно-коричневого до темно-серого цвета. Хорошо растворяется в воде.

Водорастворимый С-1 – продукт поликонденсации салициловой кислоты, формальдегида и моноэтаноламина. Темно-коричневая жидкость с резким запахом. Обладает низкой воздухоовлекающей способностью и выраженным ингибирующим действием.

Водорастворимый препарат ВРП-1 и ВРП-Э50 – смесь натриевых солей продуктов конденсации салициловой кислоты с формальдегидом. Густые жидкости светло-коричневого цвета, не замерзают до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пластификатор 20-03 – обработанный отход акрилатных производств. Жидкость коричневого цвета с резким запахом.

Меласная упаренная последрождевая барда УПБ – смесь гумусовых веществ и минеральных солей, отход производства при изготовлении кормовых дрожжей. Густая сиропобразная темно-коричневая жидкость с запахом жженого сахара.

Монолит М-1 – смесь сульфированных фенолоформальдегидных олигомеров. Жидкость от желтого до темно-коричневого цвета.

Полисопряженный полимерный фенол ПФп – полисопряженный фенол, получаемый окислением фенола перекисью водорода в присутствии катализатора. Темно-коричневый порошок, хорошо растворимый в водно-щелочных растворах и полярных растворителях.

Добавка на основе галитовых отходов ЛМГ – продукт обработки лигносульфонатов технических галитовым отходом производства хлористого кальция и флотореагентом спиртовой фракции капролактама. Добавка в виде жидкости темно-коричневого цвета (ЛМГ-Ж) или порошка от светло- до темно-коричневого цвета (ЛМГ-П). Не допускается применение в предварительно напряженных железобетонных конструкциях, а также в конструкциях, армированных высокопрочными арматурными сталями.

Фильтрат-цитрат кальция ФЦК – многокомпонентный отход производства лимонной кислоты. Продукт в виде раствора, содержащий почти все сахара мелассы, в том числе различные аминокислоты, органические кислоты, беталин, соли калия и др.

Нашивные белковые отходы (белковый отстой) – отход производства пива, представляющий разбавленную суспензию коагулированного белка коричневого цвета. Для перевода суспензии в водорастворимое состояние ее перед смешиванием с водой необходимо нагреть при температуре $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 4-процентном растворе NaOH в течение 2 ч.

Нашивные растворы от производства антибиотиков (олеандомицина, тетрациклина, эритромицина, пенициллина и др.) – побочные продукты микробиологического производства, содержащие аминокислоты, углеводы, липиды и минеральные соли. Рекомендуемая дозировка – $0,3\text{...}0,7\%$ от массы цемента.

Формиатно-спиртовой пластификатор ПФС – побочный продукт производства пентаэритрита, представляющий собой водный раствор формиата натрия, сиропобразующих веществ, полиспиртов (монопентаэритрита и полипентаэритритов) и небольшого количества солей азотнокислого кальция и натрия. Темно-коричневая жидкость с осадком в виде мелкой взвеси.

Ацетоноформальдегидная смола АЦФ-3М – продукт поликонденсации ацетона с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора. Раствор концентрацией свыше 65 %. Эффективность добавки в бетоне возрастает при использовании шлакопортландцемента. Рекомендуемая дозировка – 0,05...0,2 % от массы цемента.

Peramin K – темно-коричневый водный раствор лигносульфоната натрия. Производитель: ООО «Уралпласт».

Cementol Delta – пластификатор для бетонных и растворных смесей. Производитель: ТКК (Словения).

Addiment HV8 – добавка для жестких бетонных смесей, уплотняемых вибрацией. Продукт в виде жидкости оранжевого цвета с плотностью 1000 кг/м³; не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 1,0...0,3 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Нейтрализованный черный контакт НЧК – добавка на основе натриевых или кальциевых солей сульфокислот. Жидкость темно-коричневого цвета.

Черный нейтрализованный рафинированный контакт КЧНР – продукт, представляющий водный раствор нейтрализованного кислого гудрона. Жидкость темно-коричневого цвета.

Метилэтилсиликонат натрия (ГКЖ-10 и ГКЖ-11) – прозрачные жидкости от бледно-желтого до коричневого цвета.

Черный сульфатный щелок ЧСЩ – побочный продукт производства целлюлозы, представляющий водный раствор сложной смеси органических и неорганических веществ.

Мылонафт М1 – продукт (натриевые соли органических карбонатных и нафтеновых кислот), извлекаемый из отходов, образующихся при щелочной очистке керосиновых, соляровых дистиллятов нефти.

Синтетическая пластифицирующая добавка СПДФ – отход нефтехимических производств, представляющий собой водный раствор натриевых солей сульфоароматических кислот.

Модифицированная синтетическая поверхностно-активная добавка СПД-М – водный раствор смеси натриевых солей высших жирных и алкил нафтеновых кислот и неомыленных веществ. Жидкость красно-коричневого цвета.

Пластификатор адининовый щелочной Г1А1Ц – добавка на основе натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот, циклогексанола и циклогексанона. Жидкость коричневого цвета.

Подмыленный щелок ПМЩ – жидкость темно-коричневого цвета с характерным запахом мыла, содержащая натриевые соли жирных кислот, едкий натр и соду.

Смола омыленная водорастворимая ВЛХК – продукт омыления щелочью обесфеноленной растворимой смолы из сточных вод. Смесь солей производных абиединовой кислоты. Сметанообразная масса темно-вишневого цвета.

Понизитель вязкости фенольный лесохимический ПФЛХ – подвижная жидкость от темно-коричневого до черного цвета.

Лесохимическая добавка ЛХД – вязкая жидкость черного цвета, получаемая нейтрализацией смолистого кислого концентрата растворами NaOH и Ca(OH)₂.

Щелочной сток производства капролактама ЩСПК – побочный продукт производства капролактама, представляющий водный раствор натриевых солей кислых побочных продуктов воздушного окисления циклогексана. Жидкость темно-коричневого цвета.

Модифицированный щелочной сток производства капролактама ЩСПК-М2 – водный раствор натриевых солей кислых побочных продуктов воздушного окисления циклогексана, модифицированный каустической или кальцинированной содой. Жидкость темно-коричневого цвета, непрозрачная.

Пластифицирующие добавки зарубежных производителей

Betokem LP – добавка на основе модифицированных и не содержащих сахаров лигносульфонатов. Производитель: Betongkemisk (Норвегия).

WRDA – добавка на основе модифицированных и не содержащих сахаров лигносульфонатов. Производитель: Grace (Великобритания).

Plastiment BV40 – добавка на основе модифицированных и не содержащих сахаров лигносульфонатов. Производитель: Sika (Германия).

VN Liquidaat WS – добавка на основе модифицированных и не содержащих сахаров лигносульфонатов. Производитель: Woeгтаап (Германия).

Addiment BV 3 – Продукт в виде жидкости коричневого цвета. Придает бетонам и растворам гидроизоляционные свойства. Не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Дозировка – 0,2...0,55 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

2.3. Водоредуцирующие добавки

Водоредуцирующие добавки – это вещества, позволяющие получать бетонные и растворные смеси со сниженным расходом воды (водоредуцирующий эффект).

В соответствии с ГОСТ 24211–2008, водоредуцирующие добавки классифицируются на суперводоредуцирующие и редуцирующие.

- **Суперводоредуцирующие**

Суперводоредуцирующие добавки – это вещества, позволяющие снизить расход воды на 20 % и более. К этой группе относятся практически все известные супер- и гиперпластификаторы, а также некоторые комплексные модификаторы на их основе («Полипласт», «Суперпласт» и др.)

Кроме эффекта водоредуцирования подобные добавки способствуют снижению расслаиваемости и повышению удобоукладываемости бетонных и растворных смесей, снижению проницаемости, повышению прочности, морозостойкости и коррозионной стойкости бетонов, и растворов.

- **Водоредуцирующие**

Водоредуцирующие добавки – это вещества, снижающие водопотребность бетонных и растворных смесей от 7 до 20 %.

К этой группе относятся пластифицирующие добавки и комплексные модификаторы на их основе. В ряде случаев комплексные добавки обладают синергетическим эффектом, т.е. взаимоусиливающим по сравнению с эффектами, достигаемыми при индивидуальном использовании компонентов. Такие эффекты характерны, например, для комплексных смесей на основе пластификаторов и электролитов.

Водоредуцирующие добавки также повышают прочность, морозостойкость, солестойкость и коррозионную стойкость бетонов и растворов, но в меньшей степени, чем суперводоредуцирующие добавки.

2.4. Техничко-экономическая эффективность применения пластифицирующих добавок

Оценку эффективности водоредуцирующего действия добавок проводят по величине изменения показателей свойств бетонов (растворов) основного состава по сравнению с контрольным в соответствии с ГОСТ 24211–2008. Увеличение подвижности бетонной (растворной) смеси должно обеспечиваться при возможном снижении прочности бетона (раствора) во все сроки твердения не более чем на 5 %. Эффективность суперпластифицирующих добавок оценивается по увеличению подвижности: – бетонной смеси от П1 (ОК = 2...4 см) до П5; – растворной смеси от П_к1 (П_к = 2...4 см) до П_к4.

Эффективность применения пластифицирующих добавок может быть оценена по возможности экономии цемента на 5...15 % при получении равнопрочных бетонов (растворов).

Суперпластификаторы и пластифицирующие добавки позволяют снижать энергозатраты при виброуплотнении бетонных смесей и трудоем-

кость при выполнении бетонных работ. Кроме того, при использовании подобных добавок создается возможность применения рядовых цементов вместо дорогостоящих высокомарочных без снижения прочности бетонных и железобетонных конструкций, а также снижения температуры изотермического прогрева конструкций (до 60 °С) или сокращения продолжительности термообработки бетона.

Применение пластифицирующих добавок в большинстве случаев приводит к снижению прочности бетона (раствора), особенно при тепловлажностной обработке. В этом случае потеря прочности может быть компенсирована за счет уменьшения водоцементного отношения смесей или применения совместно с пластифицирующими добавками ускорителей твердения. Эффективность пластифицирующих добавок оценивается по увеличению подвижности: – бетонной смеси от П1 (ОК = 2...4 см) до П2–П4; – растворной смеси от П_к1 (П_к = 2...4 см) до П_к2 – П_к3.

Рекомендуемые дозировки добавок-пластификаторов в зависимости от вида используемых цементов представлены в табл. 2.1 и в [26]. В ней приведены ориентировочные дозировки пластификаторов. Дозировки некоторых добавок, не охваченных в табл. 2.1 указаны в тексте. В производственных условиях необходимо учитывать вид используемого цемента, возможность применения добавок в составе комплексных смесей, в том числе в комбинации с минеральными добавками, а также условия приготовления и транспортирования бетонных смесей к месту укладки.

Эффективность суперпластификаторов и пластифицирующих добавок в цементных растворах и бетонах может быть повышена при использовании их совместно с тонкодисперсными микронаполнителями, полученными на основе плотных и прочных горных пород (каменная мука). Многие из подобных минеральных добавок (тонкомолотые порошки) в большей степени, чем цементы, подвержены разжижающему влиянию суперпластификаторов вследствие инертности по отношению к воде затворения и в отличие от цемента не связывают значительное количество жидкой фазы в метастабильные гидратные фазы на начальных этапах гидратации. При высокой степени наполнения цементных материалов такими добавками (до 30–40 %) в системе создаются благоприятные реологические условия, позволяющие снижать водопотребность растворных и бетонных смесей в большей степени, чем в чисто цементных системах. При равном расходе цемента в присутствии таких добавок вследствие снижения водоцементного отношения, сближения частиц вяжущего и микронаполнителя до малых расстояний, уплотнения структуры и кристаллизации гидратов на поверхности частиц значительно повышается прочность цементных материалов.

Таблица 2.1

Ориентировочные дозировки пластифицирующих добавок

Вид цемента	Количество добавки в пересчете на сухое вещество, % от массы цемента						
	С-3, 10-03, 4-03, СМФ МФ-АР	ДФ	ЛСТМ-2, МЛС, ЛСТ, М-1, УПБ, ПФп, ЛМГ, ФЦК	ВРП-1, ВРП-Э50, С-1, 20-30	АПЛ, ПДК, ПФС, белковый отстой	ЩСТК, ПАЩ, Лигнопан Б-1, Лигнопан Б-3	ЩСТК-М2, ПМЩ, ЧСЩ, СДДФ, НЧК, КЧНР, ГЖЖ-10, ГЖЖ-11
Портландцемент, быстротвердеющий портландцемент	0,3...1,0	0,7...1,5	0,15...0,25	0,005...0,02	0,6...0,9	0,25...0,35	0,1...0,2
Сульфатостойкий портландцемент	0,5...0,7	0,5...1,2	0,1...0,2	0,01...0,02	0,4...0,7	0,2...0,3	0,05...0,15
Пластифицированный портландцемент	-	-	-	-	-	0,1...0,15	0,05...0,15
Гидрофобный портландцемент	-	-	0,1...0,2	0,005...0,01	0,4...0,7	-	-
Шлакопортландцемент	0,5...0,7	0,6...1,0	0,15...0,25	0,01...0,03	0,5...0,8	0,2...0,3	0,1...0,2
Пуццолановый портландцемент	0,6...1,0	1,5...2,0	0,2...0,3	0,02...0,03	0,7...1,0	0,3...0,5	0,1...0,2

2.5. Добавки стабилизирующие и регулирующие сохраняемость подвижности строительных растворных и бетонных смесей

В современном строительстве, особенно при возведении зданий и сооружений из монолитного бетона и железобетона, широко используются добавки, способствующие нерасслаиваемости бетонов, сохранению высоких технологических свойств и улучшению перекачиваемости растворных и бетонных смесей.

Полимерные добавки обладают способностью обеспечивать улучшение функциональных свойств строительных растворов и бетонов. Применение водорастворимых полимерных добавок позволяет получать технологичные смеси, характеризующиеся высокой пластичностью и водоудерживающей способностью.

Эффективность стабилизирующих добавок оценивают по снижению показателей расслаиваемости (раствороотделения и(или) водоотделения) смесей. Механизм действия стабилизирующих и водоудерживающих добавок заключается в изменении свойств поверхности частиц твердой фазы, что приводит к изменению соотношения между связанной и свободной водой. В результате действия добавок, вследствие увеличения количества связанной воды происходит стабилизация цементной системы, способствующая сохраняемости технологических свойств растворных и бетонных смесей. При введении стабилизирующих и водоудерживающих добавок происходит увеличение дисперсности твердой фазы. Это способствует активации межчастичного взаимодействия, созданию пространственной структурной сетки и снижению водо- и раствоороотделения.

Механизм стабилизирующего действия полимерных добавок может объясняться особенностями образования водородных связей кислородных атомов добавок с коллоидными частицами цементной матрицы. Молекулы добавки связывают динамически свободную воду, что приводит к повышению вязкости ее в межчастичных зазорах и стабилизации системы [35].

В качестве стабилизирующих и водоудерживающих модификаторов используются следующие группы добавок.

1. Простые и сложные эфиры целлюлозы и их производные анионной и неионногенной природы с различной молекулярной массой: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, метилгидроксиэтилцеллюлоза, ацетилфталилцеллюлоза, гидроксиметилцеллюлоза, оксипропилметилцеллюлоза, оксибутилметилцеллюлоза, этилоксиэтилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, натрийзамещенная карбоксиметилцеллюлоза, натрийзамещенная ацетилфталилцеллюлоза.

2. Полимеры окиси этилена и пропилена и их сополимеры с амидами неионногенной природы с различной молекулярной массой: полиэтиленгли-

коль, окись полиэтилена (полиокс), полиоксипропилен, полиоксиэтиленалкиламида, полиоксиэтиленстеаратомид.

3. Полимеры акриловой кислоты и акриламида ионогенной и амфолитной природы: полиакриловая кислота и полиакриламид.

4. Поливиниловый спирт низкомолекулярный и высокомолекулярный с содержанием ацетатных групп от 15 до 25 %.

5. Поли-N-пирролидон и сополимер поливинилпирролидона и поливинилацетата.

6. Природные несхароподобные полисахариды неионогенной и амфолитной природы: белки и протеины, эфиры крахмала, декстран, казеин, костный клей.

Известны также некоторые другие добавки отечественных и зарубежных производителей.

Полипласт СП-1Л – представляет собой нафталинформальдегидный суперпластификатор с оптимизированным молекулярно-весовым распределением для бетонов и строительных растворов. По своим потребительским свойствам добавка Полипласт СП-1Л соответствует требованиям ГОСТ 24211 для пластифицирующих водоредуцирующих добавок. Полипласт СП-1Л применяется при производстве товарных бетонов, армированных и предварительно напряженных сборных и монолитных железобетонных конструкций из тяжелого, легкого и мелкозернистого бетона. Рекомендуется применять для производства самоуплотняющихся бетонов (при использовании заданного количества микронаполнителей).

Дозировка: для подвижных бетонов и растворных смесей 0,3...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество; для самоуплотняющихся бетонов 0,8...1,2 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество; в жидком виде добавка Полипласт СП-1Л вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде. Срок хранения добавки Полипласт СП-1Л – 12 месяцев.

Полипласт СП-2ВУ – суперпластификатор на основе полиметиленафталинсульфоната натрия и водоудерживающего компонента. По своим потребительским свойствам добавка Полипласт СП-2ВУ соответствует требованиям ГОСТ 24211 для пластифицирующих-водоредуцирующих и стабилизирующих добавок. Полипласт СП-2ВУ применяется при производстве товарного бетона и сборных и монолитных железобетонных конструкций, изготавливаемых из обычных и высокоподвижных бетонных смесей. Рекомендуется применять для производства самоуплотняющихся бетонов (при использовании заданного количества микронаполнителей) и строительных растворов.

Суперпластификатор Полипласт СП-2ВУ не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно на-

пряженных железобетонных конструкций. Для подвижных бетонных и растворных смесей 0,3...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество; для самоуплотняющихся бетонов 0,8...1,2 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде добавка Полипласт СП-2ВУ вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде.

Addiment ST 2 – порошковый стабилизатор для растворов, пенобетонов и легких бетонов средней плотности до 1200 кг/м³. Не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,7 %. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Elastosil 34 – водоудерживающая добавка для бетонных и растворных смесей. Добавку смешивают с водой в пропорции 1:1...1:3 и добавляют к сухим смесям до получения требуемой подвижности. Производитель: ООО «Фирма Химстрой-смесь».

Sika Pump – добавка для улучшения перекачиваемости смесей по трубам. Продукт на основе полимеров с добавками, регулирующими вязкость. Жидкость светло-зеленого цвета плотностью 990 кг/м³. Рекомендуемая дозировка – 0,5...1,0 %. Производитель: Sika (Швейцария).

Starvis 3003 F – лоликарбоксилатный стабилизатор для безвибрационных систем (самоуплотняющихся бетонов и самовыравнивающих полов). Представляет собой порошковый полиэлектролит с высоким молекулярным весом и высоким сродством к воде. Является неассоциативным (по отношению к воде) загустителем, предотвращающим сегрегацию и расслоение строительных растворов. Белый или желтоватый порошок. Насыпная плотность 2500...4000 г/м³. Рекомендуемая дозировка – 0,05...0,2 % от общей массы смеси.

Долгое время для стабилизации самовыравнивающихся масс использовались только сложные эфиры целлюлозы. Недостатком таких систем является очень узкий диапазон водотвердого соотношения (В/Т), при котором система сохраняет подвижность и при этом не происходит расслоение. Это происходит вследствие высокой тиксотропности водных растворов эфиров целлюлозы, а также из-за экспоненциального характера зависимости вязкости системы от процентного содержания эфиров целлюлозы. Таким образом, качество самовыравнивающихся покрытий, в рецептуре которых содержатся эфиры целлюлозы, сильно зависит от аккуратности проведения работ, от влажности наполнителя, от точности дозировки эфиров целлюлозы при смешении ингредиентов и т.д. В случае применения лоликарбоксилатного загустителя Starvis 3003 F количество негативных факторов резко сокращается.

2.6. Добавки увеличивающие воздухо- (газо) содержание

Воздухововлекающие добавки – это поверхностно-активные органические вещества, способствующие вовлечению в бетонную смесь при ее перемешивании мелкодисперсного воздуха, равномерно распределенного в объеме бетонной смеси.

Действие воздухововлекающих добавок состоит в основном в насыщении цементной матрицы микропузырьками воздуха размером 0,015–0,003 мм, которые повышают технологические свойства растворных и бетонных смесей и повышают морозостойкость растворов и бетонов. Воздухововлекающий эффект добавок обеспечивается тем,

что они вводятся в растворные или бетонные смеси в виде щелочных мыл (либо образуют в них мыла за счет нейтрализации гидроксидов новообразований гидратирующегося цемента), которые обладают пенообразующей способностью.

Эффективность воздухововлекающих добавок зависит от их поверхностной активности и пенообразующей способности, которая связана с поверхностным натяжением растворов, уменьшающимся с увеличением концентрации добавки в растворе.

К воздухововлекающим добавкам относятся следующие:

Смола нейтрализованная воздухововлекающая СНВ, СНВК – продукт на основе натриевых солей абиетиновой смолы. Порошок темно-коричневого цвета, медленно растворимый в воде.

Смола древесная омыленная СДО – пастообразный продукт на основе натриевой соли абиетиновой смолы, получаемый омылением древесной смолы щелочью.

Клей талловый чековый КТП – смесь производных смоляных и жирных кислот, образующихся при выделении талового масла из сульфатного лигнина. Продукт коричневого цвета, хорошо растворимый в воде.

Омыленный талловый пек ОТП – продукт из натриевых солей смоляных и жирных кислот с общей щелочностью 3...10 %. Порошок добавки имеет температуру размягчения около 70 °С.

Омыленный древесный пек ЦНИПС-1 – пастообразный продукт, получаемый нейтрализацией жирных кислот древесного пека едким натром.

Вспомогательный препарат ОП – пастообразный продукт белого цвета, получаемый обработкой моно- и диалкилфенолов окисью этилена, либо маслообразная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета, растворим в воде.

Сульфонол С – смесь натриевых солей алкилбензолсульфонатов. Белый или светло-желтый порошок, хорошо растворимый в воде.

Микропенообразователь ЕС – продукт, представляющий собой нейтрализованные едким натром или едким калием жирные кислоты рас-

тительного происхождения, содержащие белки и углеводы; белковые отходы мясокомбинатов. Отходы кожевенного и клееварочного производства также могут быть использованы для приготовления добавки.

Микропенообразователь ОС – паста черного цвета, представляющая собой отходы соапстока, образующиеся на мыловаренных заводах и содержащие 10...15 % по массе омыленных жиров.

Канифольное мыло КМ – мазеобразная паста от темно-коричневого до светло-желтого цвета, получаемая при обработке канифоли водным раствором едкого натра или кальцинированной соды и состоящая, в основном из натриевых солей.

Addiment LPS – воздухововлекающая добавка для всех видов бетонов и растворов. Не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 0,03...0,2 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Peramin IPA – высокоэффективная воздухововлекающая добавка в виде прозрачного желтоватого раствора смеси ПАВ. Рекомендуемая дозировка – 0,03...0,15 % от массы цемента. Производитель: ООО «Уралпласт».

Peramin L – раствор винсоловой смолы темно-коричневого цвета. Рекомендуемая дозировка – 0,03...0,15 % от массы цемента.

Дозировки воздухововлекающих добавок как правило составляют 0,05...0,3 % от массы цемента и должны уточняться в лабораторных условиях.

Пенообразующие добавки – это поверхностно-активные органические вещества, обеспечивающие возможность получения технической пены требуемых кратности и стойкости и позволяющие при смешивании с компонентами бетонной смеси получать бетоны ячеистой или поризованной структуры.

Механизм действия и эффективность пенообразующих добавок близки к механизму действия воздухововлекающих добавок.

В настоящее время для производства пенобетона выпускаются следующие виды пенообразователей.

ПО-1 – продукт, представляющий собой натриевые соли нефтяных сульфокислот, извлекаемые из отходов нефтепереработки.

ПО-ЗНП – водный раствор натриевых солей вторичных алкилсульфатов со стабилизирующими добавками. Жидкость без осадка и расслоения плотностью 1020...1080 кг/м³.

ПО-6НП – раствор натриевых солей вторичных алкилсульфатов со стабилизаторами. Однородная жидкость без осадка и расслоения плотностью 1010...1100 кг/м³.

ПО-6НП-М – раствор натриевых солей вторичных алкилсульфатов со стабилизирующими добавками. Однородная жидкость без осадка плотностью 1010...1020 кг/м³.

ПО-6К – водный раствор натриевых солей сульфокислот с содержанием их в пределах 28...34 %, полученный при нейтрализации кислого гудрона кальцинированной или каустической содой.

Ареком-4 – пенообразователь для приготовления пенобетона в пеногенераторах и установках кавитационного типа. Продукт на основе гидроксида калия (8 %), казеина (6 %), канифоли (6 %), мыла (10 %) и воды (70 %). Светло-серая жидкость без осадка плотностью 1000...1200 кг/м³.

ПО-ПБ-1 – пенообразователь для приготовления монолитного пенобетона и пенобетонных изделий. Однородная жидкость без осадка и расслоения плотностью 1010...1100 кг/м³.

ПБ-2000 – однородная жидкость без осадка и расслоения плотностью 1010...1070 кг/м³.

Морпен – однородная жидкость коричневого цвета без кристаллического осадка плотностью 1050...1200 кг/м³. Пенообразователь устойчив к агрессивным средам.

Пеностром – синтетический пенообразователь в виде темно-коричневой жидкости плотностью 1070 кг/м³. Добавка на основе алкисульфатов с добавлением растворов первичных жирных спиртов.

ТЭАС – водный раствор триэтаноламиновых солей первичных алкисульфатов, полученных сульфированием первичных жирных спиртов фракции C₉–C₁₁ хлорсульфоновой кислотой с последующей нейтрализацией продуктов триэтаноламином. Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета без осадка плотностью 1000...1200 кг/м³.

АОС (альфаолефинсульфонат натрия) – вязкая жидкость черного цвета с различной начальной концентрацией переменного состава, полученная сульфированием первичных альфаолефинов серным ангидридом с последующей нейтрализацией каустической содой.

ПБ – продукт на основе воздухововлекающей добавки ЦНИПС-1, сульфитно-дрожжевой бражки и воды.

ПЯБ – продукт, получаемый на основе сульфонола и состоящий из органического клея (0,6...1,0 % по массе), алкиларилсульфоната (0,6...1,0 %), хлорного железа (0,03...0,04 %) и остальное – вода.

ПТД – нейтрализованный водный раствор смолы термолиза древесины с известью-пушонкой при температуре 70...90 °С с последующей фильтрацией раствора.

Жидкостекольный пенообразователь ЖСП – продукт, приготавливаемый на основе канифоли, едких щелочей, жидкого стекла и воды.

Клеенекалевый пенообразователь КНП – продукт на основе некаля (7...10 % сернокислого натрия, до 1,0 % хлористого натрия, клея и воды).

Клеенекалевый пенообразователь ККП – приготавливается на основе животного (костного или мездрового) клея, канифоли, едкого натра и воды. При длительном взбивании эмульсии дает большой объем устойчиво-

сти пены. Рекомендуемая дозировка – 8...12 % от количества воды, идущей на изготовление цементного ячеистого бетона.

UFAPORE CC – пенообразователь для пено- и легких бетонов. Смесь поверхностно-активных веществ с анионным зарядом поверхности. Прозрачная текучая жидкость желтоватого цвета плотностью 1050 кг/м³. Образует стабильную пену с равномерной структурой пор независимо от жесткости воды. Производитель: фирма Bang&Bonsomer концерна МАПЕИ (Италия).

Neopore – пеноконцентрат на протеиновой основе. Жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1128 кг/м³. Производитель: фирма Неопор (Германия).

Hosiapur OSB – порообразователь для пенобетонов и растворных смесей; обладает пластифицирующим действием. Добавка анионного типа в виде желтоватого порошка, ПАВ на основе высокомолекулярного сульфонага олефина. Рекомендуемая дозировка – 0,005...0,05 % массы компонентов сухой смеси. Производитель: АООТ «Опытный завод сухих смесей».

Zeliquid LP2 – жидкий порообразователь анионного типа для пенобетонов и растворов. Рекомендуемая дозировка – 0,01...0,06 % от массы компонентов сухой смеси. Производитель: АООТ «Опытный завод сухих смесей».

Addiment SB 31L – пенообразователь на протеиновой основе. Темно-коричневая жидкость плотностью 1130 кг/м³. Производитель: Addiment Sika (Германия).

В качестве пенообразующих возможно использование воздухововлекающих добавок: сульфанола С и смолы древесной омыленной СДО.

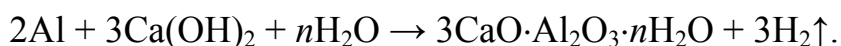
В последнее время разработаны пенообразователи на основе синтетических моющих средств.

Газообразующие добавки – это вещества, способные выделять газ в результате их химического взаимодействия с продуктами гидратации цемента.

Поризация основана на образовании в тесте вяжущих газовых пузырьков, создающих ячеистую структуру цементного или известково-силикатного теста. Процесс вспучивания основывается на совпадении периода наибольшего газообразования с вязкопластичным состоянием бетонной смеси, т.е. момента, когда смесь свободно деформируется под действием выделяющегося газа, но удерживает его в себе.

Источником газообразования является свободный водород, который образуется в результате химического взаимодействия газообразующих добавок (порошки алюминия, магния, цинка и др.) с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе трехкальциевого силиката и других минералов цемента.

Высокодисперсный порошок алюминия окисляется и превращается в гидроалюминат кальция с выделением молекулярного водорода:



В результате химической реакции из 1 кг алюминия выделяется при нормальных условиях 1,254 л водорода, а при 50 °С объем водорода составляет 1,48 л.

Алюминиевую пудру перед применением депарафинизируют прокаливанием в течение 1,5 ч при температуре 200 °С. Непрокаленную алюминиевую пудру вводят в газобетонную смесь в виде водной суспензии, приготовленной из пудры, воды и ПАВ в соотношении 1:10:0,625 по массе.

К газообразующим добавкам, применяемым в производстве газобетона и поризованных строительных растворов и бетонов, относятся следующие.

Пудра алюминиевая ПАП и ПАП-1 – серебристый тонкоизмельченный порошок, растворимый в кислотах и щелочах и нерастворимый в воде и органических растворителях.

Пудра алюминиевая ПАК – тонкоизмельченный порошок, подвергнутый специальной полировке. Поверхность частиц пудры покрыта защитной парафиновой пленкой.

Пергидроль технический – бесцветная неустойчивая жидкость, разлагающаяся на свету на кислород и воду.

Известны также другие газообразователи, не получившие широкого распространения: ферросилиций (FeSi_2), перегидроль (H_2O_2), карбид кальция (CaC_2), цинковая пудра (Zn).

Применение поризующих добавок в технологии легких бетонов

При изготовлении изделий из конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов классов В3,5...В7,5 применение воздухововлекающих добавок производится с целью:

1) снижения на 50...100 кг/м³ средней плотности легкого бетона плотной структуры и на 5...10 % его теплопроводности за счет уменьшения содержания мелкого заполнителя;

2) уменьшения расхода пористых водопотребных песков (керамзитового, перлитового) или зол ТЭС со снижением отпускной и эксплуатационной влажности бетона;

3) улучшения технологических свойств и однородности смеси при транспортировании и укладке.

Рекомендуемые дозировки некоторых добавок в зависимости от требуемого воздухововлечения и вида мелкого заполнителя приведены в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2 . 2

**Расход воздухововлекающих добавок
для поризации керамзитобетона**

Добавка	Требуемое воздухововлечение, %	Расход добавки, % от массы цемента, при использовании мелкого заполнителя		
		Пористый	Плотный	Зола и ЗШС
СИБ	9...12	0,05...0,15	–	–
	12...15	–	0,08...0,15	0,15...0,25
С	9...12	0,1...0,15	–	–
	12...15	–	0,15...0,2	0,2...0,3
СДО	9...12	0,1...0,2	–	–
	12...15	–	0,15...0,3	0,25...0,4

П р и м е ч а н и я :

1. Большие расходы добавок относятся к составам бетонов с минимальным расходом мелкого заполнителя и соответственно наибольшим объемом вовлеченного воздуха; меньшие – к составам с максимальным расходом песка.

2. Расходы должны уточняться в процессе проведения опытных замесов в производственных условиях с учетом особенностей смесителя, условий транспортирования, укладки бетонной смеси и формования изделий, с обеспечением требуемых характеристик смеси и бетона при формовании и после формования.

3. Расходы приведены для бетонных смесей на керамзитовом гравии. Для смесей на щебне они повышаются в 1,5...2 раза.

Воздухововлекающие добавки применяются в виде водных растворов рабочей или повышенной концентрации и вводятся в растворные или бетонные смеси с водой затворения.

При использовании воздухововлекающих добавок в легких бетонах и в строительных растворах происходит улучшение реологических свойств смесей за счет образования и равномерного распределения микропузырьков воздуха, что приводит к повышению их однородности и удобоукладываемости. Подвижность смесей с оптимальным количеством воздухововлекающих добавок возрастает на 30...35 %.

Введение воздухововлекающих добавок в состав цементных и композиционных строительных растворов дает возможность исключить или снизить расход извести в растворах и увеличить подвижность растворных смесей. Введение воздухововлекающих добавок позволяет кроме порообразования и улучшения технологических свойств смесей повысить воздухопроницаемость и морозостойкость бетонов и растворов. При производстве газобетона степень использования газообразующих добавок (ПАК или ПАП-1) характеризуется количеством газа, возникшего к моменту приобретения тестом вяжущего оптимальной вязкости, обеспечивающей фиксацию ячеистой структуры. При этом сроки схватывания бетонной смеси должны соответствовать кинетике газообразования. Схватывание массы

должно происходить сразу после вспучивания. Если эти процессы не совпадают, то давление газа на стенки пор может вызывать растрескивание смеси. При недостаточной пластической прочности бетонной смеси к моменту завершения вспучивания массы происходит ее осадка.

Дозировка газообразователя ПАК, обеспечивающая получение газобетона заданной плотности, составляет 0,075...2,0 % от массы вяжущего и должна уточняться экспериментально в лабораторных условиях.

Усредненный расход алюминиевой пудры для получения ячеистого газобетона требуемой марки для проектных расчетов принимает усредненный расход пудры, приведенный в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2 . 3

Расход газообразующих добавок для получения 1 м³ газобетона

Наименование	Усредненный расход пудры, кг, для газобетона средней плотности, кг/м ³					
	300	350	500	600	700	800
ПАК, ПАП-1	0,750	0,690	0,535	0,470	0,360	0,300

При поризации ячеистого бетона сначала в смесителе приготавливают тесто вяжущего, затворенное водой, содержащей растворенные в ней газообразующие добавки, затем смесь заливают в формы и выдерживают в них до окончания газовыделения и приобретения структурной прочности. После этого производят срезку излишков бетона («горбушки»).

Для повышения плотности и прочности ячеистого бетона возможно использование тонкодисперсных минеральных добавок или добавок-уплотнителей твердения. В этом случае дисперсность минеральных добавок должна сочетаться с зерновым составом цементно-песчаной смеси из условия достижения ее максимальной средней плотности. Количество уплотняющих добавок определяют экспериментально по показателям средней плотности и прочности при сжатии ячеистого бетона.

Производство пенобетонов с пенообразующими добавками может осуществляться двумя способами:

- 1) смешиванием водной суспензии вяжущего с предварительно полученной пеной (пенобетоны, пеносиликаты);
- 2) вспениванием массы, содержащей пенообразователь в одном смесителе активаторного типа.

Наиболее распространенным способом приготовления пенобетона является приготовление растворной смеси и затем пенобетонной массы. Пену готовят отдельно интенсивным взбиванием раствора пенообразователя.

Приготовление пенобетона может осуществляться также поризацией бетонной смеси предварительно приготовленной пеной, методом сухой минерализации пены, при котором низкократная пена минерализуется су-

хими компонентами по мере их порционного добавления к пеномассе при одновременном перемешивании в смесителе. Быстрая адсорбция воды сухими компонентами приводит к стабилизации пенобетонной смеси. Этот метод позволяет снижать водотвердое отношение и получать пенобетон более высокого качества.

Приготовление пенобетонной смеси без предварительного приготовления пены основано на втягивании воздуха массой, содержащей пенообразователь, при скоростном перемешивании в смесителе. Этот метод позволяет отказаться от пеногенератора, но при этом важное значение имеет вид пенообразователя, скорость аэрирования и конструкция смесителя.

Основными физическими характеристиками технической пены является кратность и стойкость. Кратность пены K определяется по формуле (2.1) и должна составлять не менее 6...10 для поризованных легких, 8...20 – для конструкционно-теплоизоляционных и 15...40 – для теплоизоляционных пенобетонов:

$$K = \frac{V_{п}}{V_{по}} = \frac{\rho_{п}}{\rho_{по}}, \quad (2.1)$$

где $V_{п}$, $V_{по}$, $\rho_{п}$, $\rho_{по}$ – объемы и плотности пены и пенообразователя соответственно.

Стойкость пены характеризуется коэффициентом стойкости в цементном тесте C , который рассчитывается по формуле

$$C = \frac{V_{цт}^{п}}{V_{цт} + V_{пен}}, \quad (2.2)$$

где $V_{цт}^{п}$ – объем поризованного цементного теста;

$V_{цт}$, $V_{пен}$ – объемы цементного теста и пены соответственно.

Для технологической пены высокого качества коэффициент стойкости пены $C \geq 0,95$, для удовлетворительной $C = 0,8...0,85$.

Применение воздухововлекающих добавок в тяжелых бетонах

Воздухововлекающие добавки в составе тяжелых бетонов по требованиям надежности должны обеспечить воздухосодержание в уплотненной бетонной смеси в пределах 2...5 % (по объему) и повышение морозостойкости бетона в 2 раза и более. Воздухововлекающие добавки также способствуют пластификации бетонной смеси и снижают ее расслаиваемость, повышают марку бетона по водонепроницаемости.

Применение воздухововлекающих добавок повышает удельную поверхность условно замкнутых пор примерно в 2 раза по сравнению с бетонами без добавок, но приводит к значительным колебаниям их суммарного объема и размеров. Скоростное перемешивание бетонной смеси с воздухововлекающими добавками способствует значительному выравниванию их размеров пор.

Поризация бетонных или растворных смесей происходит в процессе их приготовления в смесителях при одновременном введении с водой затворения водного раствора воздухововлекающих добавок. При этом следует учитывать, что эффективность использования этих добавок возрастает с повышением содержания в цементе трехкальциевого силиката и уменьшением трехкальциевого алюмината. Применение указанных добавок становится неэффективным, если цемент содержит менее 40 % C_3S и более 10 % C_3A .

Ориентировочная дозировка некоторых воздухововлекающих добавок в зависимости от расхода цемента в бетоне приведена в табл. 2.4.

Т а б л и ц а 2 . 4

Оптимальная дозировка воздухововлекающих добавок

Наименование	Количество в перерасчете на сухое вещество, % от массы цемента, при его расходе, кг/м ³		
	до 300	300..450	более 450
СНВ, СНВК, СДО, КТП, ОТГ1, ОП, С	0,005...0,015	0,01...0,02	0,015...0,035

Применение воздухововлекающих добавок, так же как и слабо- и среднепластифицирующих, приводит к некоторой потере прочности растворов и бетонов. В большей степени это характерно для бетонов, твердеющих в условиях тепловлажностной обработки. Однако это негативное влияние может компенсироваться снижением водосодержания смеси вследствие пластифицирующего эффекта добавок, а также за счет применения воздухововлекающих добавок совместно с ускорителями твердения и добавками, повышающими прочность бетонов и растворов.

Для бетонов, твердеющих в условиях тепловой обработки, необходимо предусматривать предварительное выдерживание в течение не менее 3...4 ч для набора начальной структурной прочности и снижения деструктивных процессов при пропаривании. Режимы тепловой обработки бетонов с воздухововлекающими и комплексными добавками должны корректироваться в заводской лаборатории с учетом состава вяжущего и бетона.

Применение газообразующих добавок в технологии тяжелых бетонов

Газообразующие добавки для тяжелых бетонов способствуют получению более стабильной и мелкодисперсной структуры условно замкнутых пор, что обеспечивает повышение морозостойкости и водонепроницаемости бетона.

Газообразующие добавки должны обеспечивать объем выделившегося газа в уплотненной бетонной смеси 1,5...3,5 % и повышать морозостойкость бетона более чем в 1,5...2 раза. Применение газообразующих до-

бавок способствует пластификации бетонной смеси и снижению ее рас-слаиваемости.

На формирование системы воздушных пор оказывает влияние химическая природа и молекулярная масса воздухововлекающих добавок. В ряде исследований отмечается, что анионоактивные добавки по воздухововлекающему действию превосходят катионоактивные и неионогенные.

Воздухововлекающие добавки снижают прочность растворов и бетонов. В работе [8] отмечается, что прочность бетона от воздухововлечения подчиняется экспоненциальной зависимости

$$R_{\text{отн}} = 10^{-3,5A}, \quad (2.3)$$

где $R_{\text{отн}}$ – относительная прочность, т.е. частное от деления прочности бетона с воздухом на прочность бетона, не содержащего воздух;

A – доля воздушных пор в бетоне.

Аналогичным образом снижается прочность бетона при изгибе.

Модуль упругости бетона с воздухововлекающими добавками снижается примерно в равной степени, как и прочность при сжатии.

Усадка и ползучесть бетона с воздухововлекающими добавками существенно не изменяются.

Воздухововлечение повышает сульфатостойкость бетона. Одной из возможных причин тому является уменьшение водоцементного отношения и проницаемости.

Для поризации тяжелых бетонов и строительных растворов используются следующие газообразующие добавки.

Полигидросилоксаны 136-41 (бывшие ГКЖ-94) и 136-157М (бывшие ГКЖ-94М) – полимеры этилгидросилоксана, образующиеся при гидролизе этилдихлореилана. При использовании указанных добавок температура смеси не должна превышать 30 °С. Не допускается электропрогрев смеси.

Этилгидридсесквиоксан ПГЭН – продукт обладает аналогичными свойствами, что и полигидросилоксаны. Прозрачная подвижная жидкость, в воде нерастворима, образует эмульсию. Не рекомендуется при тепловой обработке бетона.

Механизм действия газообразующих добавок сводится к образованию в бетонных или растворных смесях равномерно распределенных замкнутых пор. Такие добавки позволяют улучшить качество бетона и раствора за счет образования до 2,0 % газовых микропузырьков в единице объема бетона или раствора и частичной гидрофобизации внутренней поверхности пор.

В результате химической реакции полярных функциональных групп газообразующих добавок с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе C_3S , молекулы ПАВ оказываются прочно зафиксированными в объеме бетонной смеси, а их неполярные углеводородные радикалы обращены

наружу. Эти радикалы обеспечивают захват и удерживание значительного количества неполярных пузырьков воздуха сферической формы, которые создают в структуре бетона условнозамкнутые резервные поры, необходимые для повышения морозостойкости бетона [4, 5].

При использовании газообразующих добавок для получения микропористой структуры бетона или раствора (полигидросилоксаны, ПГЭН) следует учитывать, что эффект газообразования зависит как от дозировки добавки, так и от температуры бетонных или растворных смесей и содержания в них щелочи и цемента. Газообразующие добавки замедляют кинетику твердения бетонных и растворных смесей на ранних стадиях, поэтому отформованные изделия до начала тепловлажностной обработки необходимо выдерживать в течение не менее 4 ч при температуре окружающей среды 20...30 °С или не менее 6 ч при температуре 10...20 °С. При этом интенсивность подъема температуры до максимального значения экзотермического прогрева не должна превышать 10 °С/ч.

При поставке полигидросилоксанов в виде продуктов 100-процентной концентрации эмульсию добавки следует готовить по специальной методике, приведенной в учебном пособии [22]. Температура бетонных смесей с указанными добавками не должна превышать 30 °С.

Оптимальная дозировка микрогазообразующих добавок в зависимости от содержания, вяжущего в бетоне приведена в табл. 2.5.

Т а б л и ц а 2 . 5

Оптимальная дозировка газообразующих добавок

Наименование	Количество в перерасчете на сухое вещество, % от массы цемента, при его расходе, кг/м ³		
	до 300	300...450	более 450
Полигидросилоксаны, ПГЭН	0,06...0,08	0,05...0,07	0,03...0,05

3. ДОБАВКИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

3.1. Добавки, регулирующие кинетику твердения

Добавки – ускорители схватывания и твердения

Добавки – ускорители твердения широко применяются в технологии бетона как индивидуально, так и в составе комплексных модификаторов. В последнем случае ускорители используют для снижения замедляющего действия на кинетику твердения прочность растворов и бетонов пластифицирующих, воздухововлекающих, пенообразующих и других органических добавок.

В монолитном строительстве ускоряющие добавки применяют с целью повышения темпов твердения бетона и сокращения сроков его выдерживания перед распалубливанием.

В технологии сборного бетона и железобетона ускорители твердения используют для сокращения сроков предварительного выдерживания и режимов тепловлажностной обработки изделий. Эффективные ускорители позволяют снижать продолжительность ТВО бетона на 20...30 %, а также снижать температуру прогрева до 50...60 °С. В заводских условиях это позволяет значительно сокращать оборачиваемость форм и в целом металлоемкость производства и энергетические затраты. При рациональном использовании ускоряющих и комплексных добавок, с учетом химико-минералогического состава цемента и оптимально подобранного составов растворов и бетонов, они позволяют снижать расход цементного вяжущего на 10...15 %. Таким образом, применение добавок-ускорителей является эффективным технологическим приемом, позволяющим не только сокращать продолжительность набора бетоном требуемой прочности, но и в целом снижать себестоимость продукции и повышать технико-экономические показатели производства.

Добавки – ускорители твердения широко применяются при производстве бетонных работ в период низких положительных и отрицательных температур с целью обеспечения ухода за бетонной смесью и сокращения времени набора бетоном критической прочности. Применение ускоряющих добавок, особенно из числа низкомолекулярных соединений с низкой температурой замерзания растворов, позволяет выдерживать бетон при температуре ниже расчетной без опасности его размораживания. В суровых климатических условиях применение добавок-ускорителей наиболее эффективно совместно с электропрогревом бетона и бетонированием методом «термоса».

В основу классификации химических добавок по механизму действия положено деление их на четыре класса [24].

Добавки первого класса (электролиты, изменяющие растворимость вяжущих веществ) повышают или понижают растворимость исходного вяжущего и конечных продуктов его гидратации вследствие изменения ионной силы раствора.

Добавки *первого класса* разделены на *две группы*: не содержащие и содержащие с вяжущим одноименные ионы. К подобным добавкам принадлежат многие сильные и слабые электролиты, соли, гидролизующиеся с повышением рН среды, щелочи, а также неэлектролиты.

Ускоряющий гидратационное твердение эффект добавок, содержащих одноименные с вяжущим ионы, обусловлен тем, что они резко увеличивают вероятность возникновения зародышей новой фазы

$$A = f(\text{ПП/ПР}), \quad (3.1)$$

где ПП – произведение концентрации (активности) всех имеющихся в растворе ионов и анионов:

$$\text{ПП} \approx C_A^m C_K^n = a_A^m a_K^n, \quad (3.2)$$

где ПР – произведение растворимости новообразований (ПР = const).

Для силикатных фаз цемента добавки, содержащие с ним одноименные ионы (хлорид, нитрат и нитрит кальция), являются ускорителями твердения по двум причинам: во-первых, клинкерные минералы, кинетика гидратации которых в значительной степени определяется стадией растворения, весьма «чувствительны» к ускорению акта возникновения зародышей новой фазы; во-вторых, при введении подобных добавок сверх определенного количества возможна их реакция с гидроксидом кальция с образованием соответствующих двойных солей, благодаря чему повышается растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Добавки *второго класса*, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых соединений, по вышеуказанной классификации делятся на *две группы* – добавки, участвующие с вяжущим или продуктами его гидратации: 1) в реакциях присоединения; 2) в обменных реакциях. При взаимодействии добавок второго класса и комплексных на их основе с минералами портландцементного клинкера образуются в основном двойные соли-гидраты: гидросульфоалюминаты, гидрохлоралюминаты, гидронитроалюминаты, гидрокарбоалюминаты, гидрооксинитраты кальция. В отличие от добавок первого класса для добавок второго класса характерно то, что продукты реакции их с минералами цемента принимают участие в формировании структуры цементного камня, осаждаясь на вяжущих в виде пленок или кольматируя поры. К таким добавкам относятся известные ускорители твердения CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$. Установлено, что при введении в эквимольных концентрациях эти добавки на ранней стадии твердения примерно в одинаковой степени ускоряют гидратацию силикатных фаз цемента. Но поскольку хлорид кальция быстрее других расходуется на

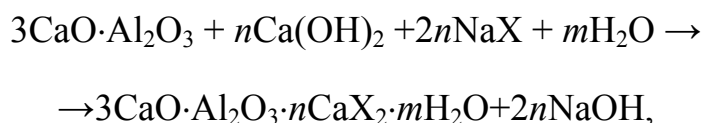
образование гидрохлоралюмината кальция вследствие большого значения константы скорости образования, чем для гидронитро- и гидронитриалюмината кальция, его влияние на силикатные фазы со временем ослабевает в большей степени, чем для нитрита и нитрата кальция [10]. При определенных условиях продукты реакции C_3A и C_4AF с подобными добавками могут формировать на зернах вяжущего фазово-выраженные экранирующие плёнки.

Соли кальция, относящиеся к добавкам первого класса, по механизму их действия могут быть отнесены и к добавкам второго класса. Они с алюминийсодержащими фазами цемента, в частности с C_3A , образуют двойные соединения двух типов:



где X – анион Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и т.п., или SO_4^- , CO_3^- и т.п.

При взаимодействии добавок второго класса с клинкерными минералами в основном образуются двойные соли гидраты. Соли натрия и калия при условии поступления в жидкую фазу гидроксида кальция в результате реакции присоединения образуют наряду с основным продуктом и побочный щелочь:

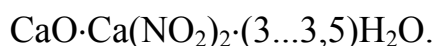
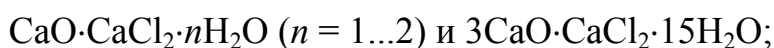


где $n = 1$ или 3 ;

$m = 10 \dots 12$, или $m = 14 \dots 31$;

X – однозарядный анион (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-) и т.д., или $0,5$ двухзарядного аниона (SO_4^- , CO_3^-) и т.п.

В реакциях присоединения может участвовать кроме добавки гидроксид кальция, образующийся при гидратации алита. При этом в зависимости от концентрации добавки и температуры выкристаллизовываются гидроксисоли, такие как гидроксихлориды, гидроксинитраты и гидроксинитриты кальция разной основности и другие:



В результате реакций присоединения минералов цемента и добавок второго класса отмечается повышение прочности структур твердения плотности и непроницаемости цементных материалов. Это обусловлено тем, что в соответствии с механизмом действия добавок, происходит быстрое образование

первичного структурного каркаса из двойных солей-гидратов и гидроксисолей, обрастающего затем гидросиликатами кальция [24].

Добавки, вступающие с вяжущими в обменные реакции, подразделяются по предложенной классификации [24] на шесть типов, и технологический эффект от их введения в бетон обусловлен не только этими реакциями, но и протекающими вслед за обменными или параллельно им. В механизме действия добавок первой и второй группы отмечается много общего. Так, например, при введении в бетонную смесь тех и других образуются труднорастворимые двойные соли – гидраты. Однако при использовании добавок *первого типа* второй группы (солей сильного основания и сильной или слабой кислоты: NaCl, KCl, NaNO₂, KNO₂, NaNO₃, CH₃COONa и т.д.) создается постоянная концентрация щелочных металлов в норовой жидкости и, следовательно, экранирующая способность продуктов реакции добавок первой и второй групп неодинакова.

К добавкам *второго типа* относится гидролизующиеся соли сильного основания и слабой кислоты (NaAlO₃, Na₂SiO₃, K₂SiO₃). Важнейшей особенностью действия подобных добавок является образование гидроалюминатов либо гидросиликатов кальция, близких по составу и свойствам к тем, которые возникают при гидратации портландцемента, следовательно, эффект действия подобных добавок при значительном содержании алита в цементах мало зависит от химико-минералогического состава, вяжущего.

К добавкам *третьего типа* относятся соли сильного основания и сильной, умеренно сильной и слабой кислот (Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄). При введении подобных добавок в бетон их анионы образуют с ионами кальция труднорастворимые соединения.

Добавки *четвертого типа* – кислоты, вступающие с гидроксидом кальция в реакции нейтрализации. Механизм действия подобных добавок отличается от механизма действия указанных выше лишь первой стадией – нейтрализацией кислоты гидроксидом кальция с образованием соответствующих солей.

Добавки *пятого типа* – соли сильной кислоты и слабого основания (азотнокислые, сернокислые и солянокислые соли аммония, железа, алюминия, цинка и т.д.). Наиболее сложные и перспективные из них соли двух- и трехвалентных металлов. Общим признаком таких добавок является их способность к реакциям нейтрализации. Известно, что в результате гидролиза таких солей происходит сильное подкисление раствора и образование при этом гидроксидов металлов, что существенно сказывается на кинетике гидратационного твердения цемента. Например, высокодисперсная окись железа размещается между зернами цемента, увеличивая при этом число контактных связей, обеспечивающих прочность системы. Установлено, например, что сульфат железа в ранние сроки увеличивает ко-

личество химически связанной воды и повышает тепловыделение, что обусловлено увеличением скорости гидратации цемента.

К добавкам *шестого типа* относятся вещества, способные к образованию с ионами кальция прочных молекулярных комплексов или комплексных ионов (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б)), с помощью которых возможно регулировать процессы твердения вяжущих.

Добавки *третьего класса* – готовые центры кристаллизации, облегчают выделение новой фазы из пересыщенного раствора и поэтому применение их в качестве ускорителей твердения эффективно лишь тогда, когда скорость процесса кристаллизации новообразований определяет скорость твердения вяжущего (например, для гипса). В ряде случаев наблюдается ускоряющий эффект от введения в портландцемент добавок гидросульфоалюмината кальция, на частицах которого кристаллизуется гидросульфоалюминат из раствора, в связи с чем уменьшается его экранирующее действие. Добавки четвертого класса – поверхностно-активные вещества разделены на две группы:

- 1) гидрофилирующие;
- 2) гидрофобилизирующие.

В настоящее время применяются следующие виды добавок- ускорителей схватывания и твердения бетона.

Поташ П (карбонат калия K_2CO_3) – продукт в виде кристаллического порошка белого цвета – соль с сильно выраженными щелочными свойствами. Наблюдается быстрое схватывание бетонной смеси, получение бетона с крупнопористой структурой при использовании заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем, возможна щелочная коррозия бетона, дозировка добавки – до 5,0 % от массы цемента.

Хлорид кальция ХК – кристаллический порошок белого цвета в виде $CaCl_2$ или дигидрата $CaCl_2 \cdot H_2O$, а также водных растворов. При длительном стоянии на воздухе порошок расплывается.

Нитрат кальция НК – выпускается в виде кристаллов $Ca(NO_3)_2$ или гетрагидрата $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Продукт бесцветный, хорошо растворим в воде.

Нитрит-нитрат кальция ННК – смесь нитрита и нитрата кальция в соотношении по массе 1:1 в виде водного раствора или пасты. Не допускается смешивать с растворами ЛСТ.

Нитрит-нитрат-хлорид кальция ННХК – продукт, получаемый смешением нитритнитрата кальция с хлоридом кальция в соотношении 1:1. Водный раствор желтоватого цвета с плотностью 1100... 1300 кг/м³.

Сульфат натрия СН – кристаллы белого цвета с желтым оттенком в виде декагидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ или безводной соли. Трудно и ограниченно растворимые в воде.

Нитрат натрия NH – бесцветные кристаллы в виде NaNO_3 . Не гигроскопичен, хорошо растворим в воде, при нагревании разлагается с выделением кислорода.

Хлорид натрия ХН – кристаллический порошок белого цвета, растворимый в воде. Применение в железобетоне ограничено, так как происходит интенсификация коррозии оборудования и арматуры в бетоне. Рекомендуемая дозировка – до 4,0 % от массы цемента.

Тринатрийфосфат ТНФ – продукт в виде плавленного и кристаллического Na_3PO_4 . Не гигроскопичен, хорошо растворим в воде, подогретой до температуры 30...40 °С. Рекомендуемая дозировка добавки – 1,0...3,5 % от массы цемента.

Алюминат натрия АН – продукт, применяемый в виде водного раствора, который можно приготовить на месте его использования. Раствор готовят на основе гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ марок ГДО и ГДЕ (или спека алюмината натрия), едкого натра и воды путем варки порошкообразную $\text{Al}(\text{OH})_3$ при температуре 105 °С в водном растворе едкого натра плотностью 1400 кг/м³ при их отношении 1:2,8 по массе (из расчета 1 кг сухого $\text{Al}(\text{OH})_3$ на 2 л водного раствора едкого натра). Рекомендуемая дозировка – до 3,0 % от массы цемента.

Технический кристаллогидрат сульфата натрия (натрий серноокислый технический) – отход, получаемый при образовании аскорбиновой кислоты после выделения диацетоисорбозы. Продукт в виде кристаллического порошка. В конструкциях с закладными деталями и выпусками арматуры, защищенных цинковыми покрытиями, дозировка добавки не должна превышать 1,0 % массы цемента. Не допускается использование в конструкциях, подвергающихся воздействию постоянных токов.

Тиосульфат натрия ТН – отход производства хромовых соединений. Неслеживающиеся бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, хорошо растворимые в воде. Рекомендуемая дозировка – 1,0...3,0 % от массы цемента.

Зеленый щелок ЗЩ – отход серийного производства, получаемый в результате регенерации щелоков после варки целлюлозы по сульфатному способу. Жидкость от светло-зеленого до темно-зеленого цвета. Используют как в качестве индивидуальной добавки, так и в комплексе с пластифицирующими (ЛСТ) и воздухововлекающими (СНВ, ГКЖ-10 и др.). Оптимальная дозировка – 0,02...0,11 % от массы цемента.

Лигнопан Б-2 – ускоритель твердения пластифицирующего действия на основе неорганических солей для бетонов и растворов. Продукт в виде водного раствора 30-процентной концентрации или порошка, легко растворимого в воде. Не содержит хлоридов, не вызывает коррозии бетона и арматуры. Дозировка – 0,6... 1,5 % от массы цемента.

Лигнопан Б-2Т – ускоритель твердения и пластификатор на основе неорганических солей для производства изделий на линиях безопалубочного

формования. Порошок или водный раствор 30-процентной концентрации. Не содержит хлоридов, не вызывает коррозии бетона и арматуры. Дозировка – 0,6...1,5 % от массы цемента.

Лигнопан Б-2У – ускоритель твердения с замедлением начала схватывания на основе неорганических солей. Порошок или водный раствор 30-процентной концентрации. Не содержит хлоридов, не вызывает коррозии бетона и арматуры. Дозировка – 0,8...1,5 % от массы цемента.

Реламикс – ускоритель набора прочности и суперпластификатор на основе смеси неорганических и органических солей натрия.

По своим потребительским свойствам добавка Реламикс отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и ускорителям твердения по ГОСТ 24211, EN 934-2.

Ускоритель Реламикс применяется в технологии получения товарных бетонов и ЖБИ, к которым предъявляются высокие требования к ранней прочности бетона.

Применение высокоэффективного ускорителя набора прочности и суперпластификатора Реламикс в бетонных смесях и строительных растворах обеспечивает: увеличение подвижности бетонной смеси с одновременным обеспечением ранней распалубочной прочности при производстве монолитных работ; увеличение конечных прочностных характеристик бетона; снижение количества воды затворения; сокращение продолжительности или снижение температуры тепловлажностной обработки; изготовление изделий и конструкций по беспропарочной технологии; увеличение обрабатываемости форм.

Ускоритель Реламикс не содержит хлоридов и в дозировке не более 1 % может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс составляет 0,6...1,5 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде ускоритель набора прочности Реламикс вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде – предварительно разводится в воде. Производитель ООО «Полипласт».

Реламикс-М – нафталинформальдегидный суперпластификатор и ускоритель набора прочности для бетонов и строительных растворов.

По своим потребительским свойствам добавка Реламикс – М отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и ускорителям твердения по ГОСТ 24211, EN 934-2. Реламикс-М применяется для сборного железобетона, а также для товарных бетонов, изготавливаемых из бетонных смесей в гражданском, промышленном, транспортном и дорожном строительстве.

Суперпластификатор и ускоритель твердения Реламикс-М предназначен для производства товарного и сборного железобетона и обеспечивает:

увеличение подвижности бетонной и растворной смеси без снижения прочности; снижение водопотребности бетонной смеси; увеличение прочности бетона во все сроки нормального твердения; сокращение энергозатрат на тепло-влажностную обработку; увеличение сцепления бетона с закладной арматурой; получение бетонов с повышенной водонепроницаемостью, трещиностойкостью, морозостойкостью. Реламикс-М не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс-М составляет 0,4...1,5 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. В жидком виде ускоритель набора прочности Реламикс-М вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде – предварительно разводится в воде. Срок хранения добавки Реламикс М – 12 месяцев. Производитель «Полипласт».

Реламикс Н – комплексная добавка на основе пластифицирующего и ускоряющего компонентов.

По своим потребительским свойствам добавка Реламикс Н отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и ускорителям твердения по ГОСТ 24211, EN 934-2.

Реламикс Н применяется для получения товарных бетонов и ЖБИ, легких и ячеистых бетонов, а также строительных растворов, когда предъявляются высокие требования к ранней прочности.

Применение комплексной ускоряющей и пластифицирующей добавки Реламикс Н обеспечивает: увеличение подвижности бетонной смеси с одновременным обеспечением ранней распалубочной прочности при производстве монолитных работ; увеличение конечных прочностных характеристик бетона; снижение количества воды затворения; увеличение оборачиваемости форм.

Ускоритель Реламикс Н не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс Н составляет:

– для товарного бетона 0,6...0,8 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество;

– для сборного бетона 0,4...0,6 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество.

В жидком виде добавка Реламикс Н вводится вместе с водой затворения, добавка в сухом виде предварительно разводится в воде. Срок хранения добавки Реламикс Н – 12 месяцев. Производитель «Полипласт».

Реламикс С – ускоритель набора прочности с пластифицирующим эффектом, основу которого составляют кальциевые соли гидроксикарбоновых кислот.

По своим потребительским свойствам добавка Реламикс С отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и ускорителям твердения по ГОСТ 24211.

Ускоритель Реламикс С применим для изготовления монолитных и сборных железобетонных изделий, и конструкций из тяжелого бетона, легких и ячеистых бетонов, а также строительных растворов с высокой ранней прочностью.

Сильнопластифицирующий ускоритель на кальциевой основе Реламикс С позволяет получить: хорошую удобоукладываемость, в том числе при невысоких значениях подвижности бетонной смеси; снижение расхода воды; достижение высокой распалубочной прочности; возможность работать в широких диапазонах режимов ТВО; высокую связность и устойчивость к расслоению бетонных и растворных смесей; умеренную сохраняемость подвижности смеси; стабильный набор прочности как в раннем, так и в зрелом возрасте бетона при естественном твердении и после ТВО.

Ускоритель Реламикс С не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс С составляет 0,2...0,5 %. Ускоритель твердения Реламикс С вводится вместе с водой затворения. Срок хранения добавки Реламикс С – 12 месяцев. Производитель «Полипласт».

Реламикс Торкрет – не содержащий щелочей ускоритель схватывания на основе сульфата алюминия, используемый при торкретировании.

По своим потребительским свойствам добавка Реламикс Торкрет отвечает требованиям к добавкам и ускорителям схватывания по ГОСТ 24211.

Реламикс Торкрет используется в качестве ускорителя схватывания для бетонов, наносимых методом торкретирования (набрызга): в туннельном и шахтном строительстве; при креплении горных и скальных выработок; при возведении монолитных железобетонных резервуаров; при производстве ремонтно-восстановительных работ.

Добавка используется при мокром способе торкретирования. Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс Торкрет составляет 1,0...5,0 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество. Допускается применение с поликарбоксилатными суперпластификаторами. Срок хранения добавки Реламикс Торкрет – 6 месяцев. Производитель «Полипласт».

Реламикс ПК – суперпластификатор и ускоритель твердения бетона на основе полиоксиэтиленовых производных полиметакриловой кислоты.

По своим потребительским свойствам суперпластификатор Реламикс ПК отвечает требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим добавкам и ускорителям твердения по ГОСТ 24211.

Суперпластификатор Реламикс ПК применим для: производства сборных изделий из тяжелого и легкого бетона; возведения конструкций моно-

литных сооружений с повышенной степенью армирования; получения легких бетонов; получения строительных растворов.

Применение Реламикс ПК в бетонных смесях и строительных растворах обеспечивает: увеличение подвижности бетонной смеси без снижения прочности бетона; увеличение ранней распалубочной прочности при производстве монолитных работ; снижение количества воды затворения; увеличение прочностных характеристик бетона или снижение расхода цемента за счет водопонижения; получение бетонов с повышенной водонепроницаемостью, морозостойкостью за счет водопонижения; сокращение продолжительности или снижение температуры тепловлажностной обработки; изготовление изделий и конструкций по беспарочной технологии.

Суперпластификатор Реламикс ПК не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Рекомендуемый диапазон дозировок добавки Реламикс ПК составляет 0,25...0,45 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество.

Ускоритель твердения Реламикс ПК вводится вместе с водой затворения. Срок хранения добавки Реламикс ПК – 12 месяцев. Производитель «Полипласт».

Комплексные добавки с эффектом ускорителя твердения группы «Хидетал»: (ЛМГ П-1; Универсал П-2; Универсал П-4; Хидетал П-5; Хидетал С-3). Основные свойства: пластификация, водоредуцирование, ускорение твердения. Кристаллический порошок – от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Дозировка 0,2...1 % от массы цемента. Производитель ООО Группа компаний «СКГ-Стандарт» (Россия, Республика Беларусь, Украина).

Формиат кальция – ускоритель твердения цементных растворов | и бетонов. Может использоваться как противоморозная добавка. Белый кристаллический порошок. Дозировка 1...2 % от массы цемента. Для зимнего бетонирования дозировка может быть увеличена и определяется в зависимости от температурных условий бетонирования.

Addiment BE 2 – сверхсильный ускоритель схватывания и твердения, применяемый при торкретировании бетона или ремонтных работах. Добавка в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 2,0...4,5 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Addiment BE 5 – ускоритель схватывания и твердения, применяемый для изготовления бетонных изделий и для зимнего бетонирования. Добавка в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 1,0...2,1 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Addiment BE 6 – жидкий ускоритель схватывания для ремонтных работ. Рекомендуемая дозировка – разбавление водой в зависимости от назначения в соотношении от 1:1 до 1:6. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Peramin A – добавка-ускоритель в виде прозрачного раствора на основе тиоционата; не содержит ионов хлора. Рекомендуемая дозировка – 0,3...0,7 % массы цемента. Производитель: ООО «Уралпласт».

Cementol Omega P – добавка-ускоритель для бетонных и растворных смесей. Рекомендуемая дозировка – 1,0...2,5 % от массы цемента. Производитель: ТКК (Словения).

Tiksokret P – сверхсильный ускоритель схватывания для торкретбетона. Порошковая смесь на основе неорганических соединений; не содержит ионов хлора. Добавку добавляют в сухую смесь цемента и песка. Рекомендуемая дозировка – 2,0...4,0 % от массы цемента. Производитель: ТКК (Словения).

Карбонат лития – добавка-ускоритель на основе карбоната лития. Белый тонкодисперсный порошок без запаха; используется для бетонных и растворных смесей на высокоалюминатном цементе. Производитель: фирма Bang&Bonsomer концерна МАПЕИ (Италия).

Реакционноспособный микроглинозем Alimuna СТС – ускоритель схватывания и твердения цемента. Представляет собой мономодальный Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью (около $2 \text{ м}^2/\text{г}$). Размер частиц порядка 1,9 мкм. Дозировка – 1...4 % от массы цемента.

Применение добавок – ускорителей схватывания и твердения

Добавки – ускорители схватывания и твердения применяют в составах цементных растворов и бетонов индивидуально с целью активации начального структурообразования, ускорения твердения и повышения прочности, а также в составе комплексных добавок. Некоторые ускорители твердения используются в качестве противоморозных добавок. Ускорители схватывания и твердения обычно применяют в виде водных растворов рабочей или повышенной концентрации.

Дозировки добавок, ускоряющих схватывание и твердение цементных материалов, как правило, устанавливаются экспериментально по показателям прочности при сжатии бетона или раствора в соответствии с требованиями действующих нормативных документов [2].

Рекомендуемое количество добавок – ускорителей схватывания и твердения бетона и раствора в зависимости от вида цемента и водоцементного отношения приведено ниже. При этом количество ускорителей твердения в зависимости от условий их применения, в том числе и в составе комплексных добавок, не должно превышать 1...3 % от массы цемента.

Основным критерием эффективности добавок-ускорителей в соответствии с [1] является увеличение прочности в возрасте 1 суток:

- а) нормального твердения – на 30 % и более;
- б) после тепловой обработки – на 20 % и более.

Оценку эффективности действия добавки-ускорителя проводят из сравнения критерия эффективности по ГОСТ 24211-2008 с относительной прочностью бетона (раствора) основного и контрольного составов ΔR_{28} %:

$$\Delta R_{28} = \frac{R_{28}^{\text{осн}} - R_{28}^{\text{контр}}}{R_{28}^{\text{контр}}} 100, \quad (3.3)$$

где $R_{28}^{\text{осн}}$ – относительная прочность бетона (раствора) основного состава при 28-суточном возрасте;
 $R_{28}^{\text{контр}}$ – относительная прочность бетона (раствора) контрольного состава при 28-суточном возрасте.

При использовании добавок – ускорителей твердения бетона для сокращения режима тепловой обработки или времени твердения бетона корректировка состава бетона заключается в установлении оптимального количества добавки, определяемого по наибольшему показателю прочности [три неизменной подвижности или жесткости смеси. Повышение прочности бетона, подвергающегося тепловой обработке, затем учитывается для сокращения ее продолжительности. Рекомендуемые дозировки добавок – ускорителей твердения представлены в табл. 3.1

Т а б л и ц а 3 . 1

Рекомендуемая дозировка добавок – ускорителей твердения

Вид цемента	В/Ц	Количество в расчете на сухое вещество, % от массы цемента		
		ХК, СН, НН ₁	НК, ННХК, ТНФ	ННК
Портландцемент, быстротвердеющий и сульфатостойкий ПЦ	0,35...0,55	1,0...1,5	1,5...2,5	2,0
	0,55...0,75	0,5...1,0	1,0...2,0	2,5
Шлакопортландцемент, пуццолановый, пластифицированный и гидрофобный ПЦ	0,35...0,55	1,5...2,0	2,0...3,0	2,5
	0,55...0,75	1,0...1,5	1,5...2,5	3,0

Продолжительность режима тепловой обработки бетона с добавкой – ускорителем твердения B_d , включая и предварительное выдерживание, ориентировочно может быть установлена по условию:

$$B_d = B - aB(R_d - R), \quad (3.4)$$

где B – продолжительность режима тепловой обработки без добавки, ч;
 R_d – прочность бетона с добавкой в регламентированный после тепловой обработки срок, % от R_{28} (здесь R_{28} – прочность бетона в проектном 28-суточном возрасте);
 R – то же, бетона без добавки;
 a – коэффициент, принимаемый равным 0,02, 0,03 или 0,04 при прочности бетона после тепловой обработки соответственно 50, 70 и 85 % от R_{28} .

Возможность сокращения продолжительности этапов тепловой обработки следует устанавливать экспериментально.

Добавки – ускорители твердения при использовании в цементных растворах и бетонах позволяют:

1) повышать подвижность бетонной смеси на 2...4 см или уменьшить расход воды на 2...3 % для равноподвижных смесей. В большей степени эффект повышения пластичности смесей проявляется при использовании ускоряющих добавок совместно с пластифицирующими и суперпластификаторами;

2) повышать прочность бетона при сжатии после ТВО на 5...10 % для более подвижных смесей (без уменьшения расхода воды и цемента) и на 15...20 % для равноподвижных смесей (со сниженным расходом воды);

3) Сокращать продолжительность или снижать температуру тепло-влажностной обработки бетона до 60...700 °С;

4) Увеличивать оборачиваемость форм;

5) уменьшать расход цемента на 5...10 % при условии получения равнопрочных бетонов (с уменьшенным расходом цемента и воды);

6) повышать морозостойкость бетона;

7) повышать водонепроницаемость бетона.

Замедлители схватывания и твердения

В технологии производства бетона добавки-замедлители применяются в монолитном строительстве для сохранения технологических свойств растворов и бетонных смесей, а также в случае возникновения в производстве бетонных или штукатурных работ технологических перерывов. Другим возможным направлением применения замедляющих добавок является использование их для бетонирования при высоких температурах, а также при транспортировании бетонных и растворов смесей на значительные расстояния. По химическому составу замедлители схватывания и твердения принадлежат к той же категории, что и добавки, снижающие водопотребность смесей. Многие замедлители снижают В/Ц, а многие водопонижающие добавки удлиняют сроки схватывания, замедляют кинетику твердения растворов и бетонов.

Основные вещества, используемые при производстве водопонижающих добавок, могут быть разделены на *четыре группы*. К *первой* относятся кальциевые, натриевые или аммониевые соли лигносульфоновых кислот, ко *второй* – соли гидроксикарбоновых кислот – в основном с теми же катионами, а также с триэтаноломином. *Третьей* группе принадлежат углеводы, а также комплексные добавки на основе отходов микробиологической промышленности. *Четвертую* группу составляют все остальные вещества, замедляющие схватывание и твердение [8]. Эти добавки используются в технологии бетона в основном в виде водных растворов плотно-

стью 1100...1300 кг/м³ в количестве 0,3...1,5 % от массы цемента в перерасчете на сухое вещество. Некоторые исследователи считают, что механизм замедления обусловлен адсорбцией добавок на частицах негидратированного цемента и продуктах его гидратации, при этом водородные или дипольные связи препятствуют на определенное время контакт с водой. Вследствие адсорбции добавок замедляются процессы растворения вяжущих, гидратации в растворе и на поверхности цементных частиц, в результате чего замедляются процессы образования зародышей кристаллизации (вследствие их стабилизации). Формирование коагуляционно-кристаллизационной и в дальнейшем кристаллизационной структуры цементных систем. Существует мнение [29], что замедлители внедряются в первичные продукты гидратации, стабилизируют их и препятствуют их трансформации в наиболее термодинамически устойчивые гидратные фазы.

По данным В.С. Рамачандрана, основными факторами, влияющими на эффективность замедления, являются: количество замедлителя в смеси, время его добавления и температурные условия твердения.

Добавки-замедлители должны быть распределены в бетонной смеси таким образом, чтобы как можно быстрее образовать однородную дисперсию. Такой результат, может быть достигнут путем введения добавки в составе воды затворения. Однако наилучшие результаты с точки зрения повышения удобоукладываемости и обеспечения необходимого замедляющего действия могут быть получены при следующем способе введения добавки: после начального перемешивания в течение 15...20 с цемента и заполнителей примерно с 50 % воды затворения в бетонную смесь вводят всю добавку, заранее растворенную в 25 % воды затворения. Затем подают оставшееся количество воды до обеспечения требуемой подвижности бетонной смеси [8].

Типичная дозировка замедляющих добавок составляет 200...400 мг на 100 кг-цемента. Однако оптимальные дозировки должны определяться в лабораторных условиях в зависимости от вида используемых вяжущих и заполнителей.

Критерием эффективности замедляющих добавок является снижение прочности бетона (раствора) в возрасте 1...2 или 3 сут на 30 % и более, при снижении прочности бетона (раствора) в возрасте 28 сут не более чем на 5 %.

В качестве добавок – замедлителей схватывания и твердения применяются следующие.

Динамикс РС – замедляющие схватывание бетонной смеси добавки (тип 1, тип 2, тип 3) на основе модифицированного крахмала и солей гидроксикарбоновых кислот.

Замедлитель *Динамикс РС* всех типов отвечает требованиям к добавкам, регулирующим сохраняемость подвижности бетонной смеси по

ГОСТ 24211. Рациональной областью применения добавки Линамикс РС является приготовление товарного бетона, а также использование при возведении массивных монолитных конструкций с целью снижения или замедления тепловыделения при твердении бетона. Рекомендовано использование замедлителя Линамикс РС совместно с пластифицирующими добавками на любой основе.

Применение замедлителя схватывания Линамикс РС позволяет обеспечить увеличение сохранения подвижности бетонной смеси в 1,5 раза и более по отношению к равноподвижному бездобавочному составу.

Применение Линамикс РС совместно с пластифицирующими добавками позволяет дополнительно достичь следующих показателей: увеличить подвижность бетонной смеси; снизить количество воды затворения до 20 %.

Замедлитель Линамикс РС не содержит хлоридов.

Рекомендуемая дозировка составляет:

Для типа 1: 0,2...0,5 % от массы вяжущего по товарному веществу,

Для типа 2 и 3: 0,4...1,0 % от массы вяжущего по товарному веществу.

Линамикс РС вводится вместе с водой затворения бетонной смеси.

Срок хранения добавки Линамикс РС – 12 месяцев. Производитель «Полипласт».

Нитрилотриметиленфосфоновая кислота НТФ – белый кристаллический порошок, легко растворимый в воде и нерастворимый в органических растворителях. При передозировке возможно снижение прочности бетона и раствора. Добавка эффективна для всех видов цемента, в том числе и для высокоалюминатных. Обладает пластифицирующим действием, не вызывает коррозии арматуры в железобетоне. Рекомендуемая дозировка – 0,02...0,15 % от массы цемента.

РСБ-50 (ИСБ-500) – добавка-замедлитель для монолитного строительства. Маточные растворы производства нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 0,02...0,15 % от массы цемента.

Кормовая сахарная патока (меласса) КП – продукт, являющийся отходом сахарной промышленности, в виде густой вязкой жидкости темно-коричневого цвета, хорошо растворимой в воде. Наблюдается замедленный набор прочности бетона и раствора в раннем возрасте. Обладает пластифицирующим действием; не рекомендуется применять для сборного железобетона. Дозировка – 0,05...0,3 % от массы цемента. При передозировках возможно резкое замедление твердения.

Молочная сыворотка – отход производства молочной промышленности, представляющий собой желтоватую жидкость, в состав которой входят молочный сахар, жир, белок. Особенно сильное замедляющее действие – при введении сыворотки непосредственно в строительный раствор или бе-

тонную смесь. Обладает пластифицирующим действием. Оптимальное количество добавки – 1,5...3,0 % от массы цемента (в пересчете на сухое вещество – 0,1 ...0,2 %).

Addiment VZ 2 – добавка-замедлитель с пластифицирующим действием для монолитного строительства. Не содержит веществ, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,7 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (ФРГ).

Addiment VZ 6 – добавка – сильный замедлитель для растворов, легких и пенобетонов. Рекомендуемая дозировка – 0,2...1,7 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (ФРГ).

Peramin K – добавка-замедлитель в виде прозрачного раствора на основе фосфатов. Рекомендуемая дозировка – 0,2...1,0 % от массы цемента. Производитель: ООО «Уралпласт».

Pozzolith 100-XR – добавка-замедлитель с пластифицирующим действием. Жидкость от коричневого до черного цвета. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,3 % от массы цемента. Производитель: Люберецкий комбинат СМиК.

Cementol Retarde – замедлитель с пластифицирующим действием для бетонных и растворных смесей, которые предварительно смешивают с водой и добавляют в сухую смесь. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,8 % от массы цемента. Производитель: ТКК (Словения).

Zika Retarder – высокоэффективный замедлитель схватывания на основе модифицированных фосфатов. Совместим со всеми видами портландцемента, включая шлакопортландцемент. Желовато-коричневая жидкость плотностью 1130 кг/м³. Продукт не содержит хлоридов. Рекомендуемая дозировка – 0,2...2,0 % от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Глюконат натрия – соль натрия глюконовой кислоты, полученная из глюкозы путем ферментации. Обладает пластифицирующим и водоудерживающим действием. Мелкокристаллический порошок или гранулят от белого до коричневого цвета, полностью биоразлагаем, хорошо растворим в воде. Рекомендуемая дозировка – 0,05...0,25 % от массы цемента. Производитель: Bang&Wonsomeг концерна МАПЕИ (Италия).

В качестве добавок – замедлителей схватывания бетонных смесей и твердения бетона могут быть использованы средне- и слабопластифицирующие добавки при повышенной концентрации, например *ЛСТ*, *УИБ*, а также *кремнийорганическая жидкость 113-63* (бывш. ФЭС-66), *этилгидридсесквиоксан ПГЭН*, *гексаметафосфат*, *клей животный* (костный, мездровый), *крахмал*, *декстрин*, *углеводосодержащие вещества* и др.

3.2. Добавки, повышающие прочность растворов и бетонов

Применение в технологии бетона химических добавок индивидуально и в составе комплексных модификаторов позволяет направленно воздействовать на процессы гидратации и твердения цементных растворов и бетонов и формирование их кристаллизационной и пористой структуры, во многом определяющей прочность и долговечность цементных материалов.

В процессе гидратации и твердения происходит заполнение капиллярных пор продуктами гидратации и перераспределение между существующими уровнями гелевых, контракционных, капиллярных и условно замкнутых пор. Изменения параметров пористости цементного камня в условиях постоянной эволюции кристаллизационной структуры в значительной степени определяют прочность и долговечность растворов и бетонов.

Объем гелевых пор, занимающих около 30 % цементного камня в сухом состоянии, вследствие особых свойств и условий их формирования, как с добавками, так и без них, изменяется меньше, чем объем других уровней. Микропоры (микрокапилляры), относящиеся к субмикроскопическому уровню, в наибольшей степени влияют на прочность и долговечность цементных материалов бетона, поскольку в них происходят основные фазовые превращения при гидратации цементных минералов (особенно на ранних стадиях) и осуществляются основные процессы переноса воды и растворов.

Капиллярные поры существенно влияют на прочность бетона. При увеличении капиллярной пористости увеличиваются водопоглощение и равновесная влажность, что приводит к повышению теплопроводности и снижению прочности.

В качестве добавок, повышающих прочность и микропористость цементных материалов в технологии бетона, применяются ускорители, схватывания и твердения.

Ускорители твердения, активируя в цементной системе образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, а также двойных и основных солей-гидратов, способствуют тем самым формированию прочной поликристаллической и микропористой структуры, обладающей высокими показателями прочности и долговечности.

Для повышения прочности бетонов средних классов и высокопрочных обязательным является применение водоредуцирующих добавок, позволяющих в значительной степени сокращать водоцементное отношение, повышать технологические свойства бетонов и улучшать структуру бетона.

Повышение прочности цементных растворов и бетонов может быть достигнуто с помощью активных микронаполнителей а также тонкомолотых минеральных добавок, полученных на основе плотных и прочных гор-

ных пород (каменной муки). Эффективность подобных добавок значительно повышается при использовании их совместно с супер- и гиперпластификаторами. Такие добавки позволяют повышать плотность цементных систем и создают условия для сближения частиц вяжущего и микронаполнителя до малых расстояний, при которых возможно формирование прочной кристаллизационной структуры цементных материалов.

Известно, что большинство тонкомолотых минеральных порошков полученных на основе природных материалов в отличие от цементных систем в значительной большей степени подвержены разжижающему влиянию супер- и гиперпластификаторов. Это объясняется тем, что минеральные порошки, являясь инертными по отношению к воде, не проявляют гидравлической активности и следовательно не связывают определенное количество воды в гидратные фазы. В смешанных цементно-минеральных системах с тонкомолотыми микронаполнителями в отличие от чисто цементных эффективность суперпластификаторов значительно повышается, вследствие чего создаётся возможность большего снижения водопотребности и повышения прочности. Таким образом, введение в цементные системы тонкомолотых минеральных наполнителей позволяет повышать эффективность применения суперпластификаторов, повышать не только реологические характеристики бетонных и растворных смесей, но также прочность и долговечность растворов и бетонов.

Эффективность добавок, повышающих прочность цементных растворов и бетонов, оценивается по критерию повышения прочности в проектном возрасте на 20 % и более по сравнению с контрольными составами.

3.3. Добавки, снижающие проницаемость растворов бетонов

К добавкам, снижающим проницаемость бетонов и растворов можно в равной степени отнести индивидуальные и комплексные модификаторы повышающие прочность.

При изготовлении ответственных бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в средне- и сильноагрессивных средах, для получения плотной структуры и снижения проницаемости бетона применяют кольматирующие (уплотняющие) добавки.

Кольматирующие добавки – вещества, способствующие заполнению пор в бетоне водонерастворимыми продуктами.

Кольматирующие добавки увеличивают плотность растворов и бетонов, что способствует повышению их долговечности, особенно при эксплуатации в агрессивных условиях органических или неорганических жидких или газообразных сред.

В качестве кольматирующих добавок в составе бетонов и строительных растворов используются тонкодисперсные минеральные вещества,

обладающие гидравлической или пуццоланической активностью, а также водорастворимые добавки.

Водорастворимыми кольтатирующими добавками (добавками-уплотнителями) являются водорастворимые смолы и соли алюминия, железа и кальция, характеристики которых представлены ниже.

Диэтиленгликолевая смола ДЭГ-1 – однородная жидкость желтого цвета; плотность – 1115 кг/м^3 , молекулярная масса – 240...260. Содержание эпоксидных групп более 25 %, гидроксильных – 4,5 %. Рекомендуемая дозировка – 1,0...1,5 % от массы цемента.

Триэтиленгликолевая смола ТЭГ-1 – алифатическая эпоксидная смола в виде однородной жидкости желтого цвета плотностью 1155 кг/м^3 , молекулярная масса – 300...320. Рекомендуемая дозировка – 1,0...1,5 % от массы цемента.

Полиаминная смола С-89 – прозрачная, темная, однородная жидкость с зеленоватым отливом. Концентрация смолы в водном растворе – 29,45 %. Устойчива к разбавлению водой при соотношении 1:100. Не рекомендуется использовать сланцевый цемент. Рекомендуемая дозировка – 0,6...1,5 % от массы цемента.

Битумная эмульсия (эмульбит) БЭ – эмульсия 1 рода, состоящая из битума (50 %), добавки ЛСТ (5 %) и воды (45 %). Рекомендуемая дозировка – 5...10 % от эмульсии от массы цемента.

Сульфат железа СЖ – вещество желтого цвета в виде кристаллогидрата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимое в воде. Дозировка добавки не должна превышать 3,0 % от массы цемента.

Хлорид железа ХЖ – продукт состава $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, красно-коричневого цвета, хорошо растворимый в воде, сильно гигроскопичен. Количество добавки должно быть менее 3,0 % массы цемента для бетона неармированных конструкций и менее 2,0 % от массы цемента – для бетонов армированных конструкций.

Нитрат железа НЖ – вещество бледно-фиолетового цвета состава $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Продукт хорошо растворимый в воде. Дозировка не должна превышать 3,0 % от массы цемента.

Нитрат кальция НК – выпускается в виде кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или тетрагидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Продукт бесцветный, хорошо растворимый в воде. Дозировка не должна превышать 3,0 % от массы цемента.

Сульфат алюминия СА – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Производится в виде гидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и в безводном виде. Кристаллогидрат легко выветривается при хранении на воздухе. Дозировка не должна превышать 3,0 % от массы цемента.

Уплотнители бетона – водорастворимые смолы ДЭГ-1, ТЭГ-1, С-89 улучшают однородность бетона и, смещая кривую распределения капилляров и пор в область меньших размеров, повышают деформативность и пре-

дельную растяжимость бетона, а также способствуют образованию в нем более плотной контактной зоны. Результатом действия подобных добавок является повышение долговечности бетонных и железобетонных изделий.

Добавки СЖ, ХЖ, НЖ, являясь добавками второго класса, по классификации (4), т.е. вступающими в химические реакции с вяжущими материалами, ускоряют схватывание цемента и улучшают структурные характеристики и повышают морозостойкость бетона. Это обусловлено тем, что в результате ступенчатого гидролиза добавок и реакций, протекающих между добавками, цементными минералами и продуктами их гидратации, в порах структуры образуются труднорастворимые вещества (гидроксиды железа), уплотняющие цементный камень.

В соответствии с ГОСТ 24211–2008 Критерием эффективности добавок, снижающих проницаемость растворов и бетонов, является увеличение водонепроницаемости на две марки и более и снижение коэффициента диффузии в 10 раз и более.

3.4. Добавки, повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре

Низкая проницаемость бетона является одним из основных факторов, обеспечивающих защиту арматурной стали от действия агрессивных сред. В тех случаях, когда бетон с низкой проницаемостью не может обеспечить достаточную защиту арматуры, требуется дополнительная защита стали от коррозии, которая может быть достигнута специальной обработкой арматуры либо введением в бетон добавок, замедляющих или предотвращающих коррозионные процессы металла.

Добавки – ингибиторы коррозии стали – это вещества, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость арматуры в агрессивных по отношению к ней средах. По требованиям надежности они должны обеспечивать значения тока пассивации стали не менее 10 мА/см^2 и потенциала пассивации стали не менее -450 мВ .

Эффективность добавок, увеличивающих защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре, определяют по изменению плотности электрического тока и (или) потенциала стали по методике в соответствии с требованиями ГОСТ 30459–2003 [2].

В строительном производстве разработаны и апробированы практикой следующие добавки, повышающие защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре.

Нитрит натрия НН – кристаллический продукт белого цвета с желтоватым оттенком NaNO_2 либо его водные растворы. В присутствии хлоридов дозировка добавки должна быть максимальной для того, чтобы пре-

дотвратить развитие активной точечной коррозии. Рекомендуемая дозировка добавки – 2,0...3,0 % от массы цемента.

Нитрит-нитрат кальция ННК – смесь нитрита $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ и нитрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ кальция в соотношении по массе 1:1 в виде водного раствора или пасты. Не рекомендуется смешивание с растворами ЛСТ. Рекомендуемая дозировка добавки – 2,0...4,0 % от массы цемента.

Тетраборат натрия ТБН – бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимые в воде и глицерине. Рекомендуемая дозировка добавки – 0,2...3,0 % от массы цемента.

Бихромат натрия БХН красные кристаллы $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимые в воде, но нерастворимые в органических растворителях. Рекомендуемая дозировка добавки – 0,5 % от массы цемента.

Бихромат калия БХК – оранжево-красные кристаллы состава K_2CrO_7 , хорошо растворимые в воде. Дозировка – 0,55 % от массы цемента.

Катапин-ингибитор КИ-1 – прозрачная гелеобразная слегка мутная жидкость от желтого до коричневого цвета, представляющая собой солянокислый раствор катапина и уротропина. Допускается наличие осадка, растворимого при нагревании. Хорошо смешивается с водными растворами солей. Эффективность добавки увеличивается при использовании низкоалюминатных цементов. Рекомендуемая дозировка – 0,025...0,15 % от массы цемента (в расчете на сухое вещество).

Механизм действия добавок – ингибиторов коррозии стали заключается в том, что в их присутствии происходит интенсивное окисление растворимого оксида двухвалентного железа с образованием на поверхности стали пассивирующих защитных пленок из гидроксида железа. Постепенно из очагов коррозии исключаются новые участки поверхности стали, и процесс коррозии прекращается. Эффективное замедление коррозии обеспечивается только при достаточном количестве добавки, отвечающем необходимому для данной системы отношению ингибитор – агрессивное вещество.

Некоторые добавки – ингибиторы коррозии стали способствуют увеличению подвижности бетонной смеси, снижению диффузионной проницаемости бетона, увеличению электропроводности и морозостойкости бетона.

Ингибиторы на основе солей натрия увеличивают защитный потенциал реакции заполнителя со щелочью, особенно если применяются реакционноспособные заполнители.

В качестве ингибиторов коррозии стали в составе комплексных добавок могут использоваться химические вещества, способствующие при взаимодействии с металлом образованию хелатных соединений (защитных пленок) на поверхности стальной арматуры бетона, защищающих ее от коррозии.

Использование шлакопортландцементов и высокоалюминатных порландцементов для бетонов с добавками-ингибиторами обеспечивает более высокую коррозионную стойкость стали, чем у бетонов на бездобавочных портландцементах.

Критерием эффективности добавок в соответствии с ГОСТ 24211-2008 является: отсутствие коррозии арматуры; плотность тока пассивации стали не более 10 мА/см^2 при потенциале $+300 \text{ мВ}$.

3.5. Добавки, повышающие морозостойкость бетона

Одним из основных факторов, определяющих долговечность бетонных и железобетонных конструкций, является морозостойкость.

В процессе твердения цементных систем на начальном этапе формирования структуры бетона в цементном тесте образуется система взаимосвязанных капиллярных пор, беспорядочно расположенных по всему объему материала.

В процессе гидратации общая капиллярная пористость цементного камня и бетона уменьшается и при достижении определенной степени гидратации система взаимосвязанных капиллярных пор становится условно дискретной, т.е. поры в цементном камне, находящиеся ранее в виде сообщающихся друг с другом капилляров, оказываются разобщенными цементным гелем, в котором также имеются поры, но значительно меньших размеров. При образовании подобной структуры проницаемость бетона уменьшается. Подобное состояние системы наступает тем раньше, чем ниже начальное водоцементное отношение. Одновременно в бетоне происходит образование пор, заполненных воздухом, которые при определенных условиях могут стать резервными, придающими бетону свойства морозостойкости.

В технологии бетона одним из основных вопросов, определяющих высокую морозостойкость бетона, является вопрос об оптимальных параметрах «условно замкнутых пор» [18]. Наиболее распространенным способом получения высокой морозостойкости бетонов является нормирование содержания воздуха в бетонной смеси. Оптимальный объем пор, обеспечивающий высокую морозостойкость без существенной потери прочности, должен составлять 2...4 %. С этой целью в состав бетона вводят воздухововлекающие и микрогазообразующие добавки (см. разд. 2.6).

Для повышения морозостойкости бетона, как правило, используют добавки четвертого класса (органические ПАВ) [24], которые подразделяются на гидрофилизирующие и гидрофобизирующие.

Влияние гидрофильных ПАВ проявляется в пластификации растворов и бетонных смесей, что позволяет при сохранении необходимой

подвижности снизить В/Ц и, следовательно, повысить прочность и морозостойкость бетонов и растворов.

Влияние гидрофобизирующих добавок ПАВ на морозостойкость проявляется в воздухововлечении или газообразовании в бетонной смеси. При этом происходит гидрофобизация стенок пор, капилляров, а также поверхности конструкций из бетона. Образовавшиеся пузырьки воздуха создают в структуре бетона условно замкнутые поры, что приводит к повышению морозостойкости бетона.

Эффективность использования воздухововлекающих добавок для повышения морозостойкости может быть увеличена путем введения в состав бетона специальных твердых добавок, уже имеющих в своей структуре поры, выполняющие в бетоне роль резервных пор. В качестве подобных добавок могут быть использованы молотый цементный камень, измельченный ячеистый бетон автоклавного твердения и другие минеральные добавки, имеющие пористую структуру. Измельченные минеральные добавки, кроме того, могут служить центрами кристаллизации в гидратирующейся цементной системе, что приводит к ускорению набора прочности бетона.

Для повышения морозостойкости бетона применяются также добавки – ускорители твердения и повышающие прочность. В присутствии подобных добавок повышается прочность и плотность цементного камня за счет повышения степени гидратации цементных минералов и формирования кристаллизационной, микропористой структуры, армированной кристаллами двойных и основных солей-гидратов.

В соответствии с ГОСТ 2411–2008 критерием эффективности добавок, повышающих морозостойкость, является повышение марки бетона по морозостойкости на 2 ступени и более.

3.6. Добавки, повышающие коррозионную стойкость строительных растворов и бетонов

Химические добавки, снижающие проницаемость растворов и бетонов, могут быть рекомендованы к использованию индивидуально или в составе комплексных для снижения сульфатостойкости и коррозионной стойкости.

Водоцементное отношение в значительной степени влияет на проницаемость бетона – с его увеличением возрастает пористость, а следовательно, и проницаемость. В связи с этим одним из основных технологических приемов повышения коррозионной и сульфатостойкости бетона является применение водопонижающих добавок. Добавки для снижения проницаемости бетона по химическому составу можно разделить на две основные группы:

- 1) органические;
- 2) неорганические.

Органические добавки, как правило, являются пластифицирующими и замедлителями твердения, неорганические – ускорителями. Органические добавки (в основном полимерные) по принципу действия можно разделить на две группы:

- 1) пластифицирующие, поверхностно-активные вещества, снижающие водопотребность смесей;
- 2) вещества, кольматирующие поры.

Воздухововлекающие добавки уменьшают водоцементное отношение растворных и бетонных смесей, повышают их гомогенность, снижают возможные дефекты структуры и, как следствие, приводят к повышению непроницаемости бетона.

Применение ускоряющих добавок способствует активации образования гидратных фаз, увеличению удельной поверхности гидратирующихся портландцементов, пуццолановых и шлакопортландцементов, повышению плотности, прочности и непроницаемости растворов и бетонов. Однако следует иметь в виду, что ускорители способствуют снижению сульфатостойкости бетона. Например, хлорид кальция приводит к образованию гипса в цементной системе, что вызывает небольшие расширения. При воздействии на бетон агрессивных сульфатных вод хлорид кальция способствует образованию более крупных кристаллов гидросульфата алюмината кальция. Бесхлоридные ускорители (триэтаноламин и формиат кальция) также активизируют образование этгрингита [8].

Повышение сульфатостойкости и коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов может быть достигнуто применением комплексных добавок, содержащих минеральные микронаполнители, полученные на основе плотных и прочных горных пород. Такие микронаполнители при использовании их совместно с пластифицирующими добавками и ускорителями твердения уплотняют структуру и создают благоприятные условия для формирования кристаллизационного каркаса. Цементные растворы и бетоны с подобными добавками обладают повышенной прочностью и низкой водопотребностью, что способствует повышению сульфатостойкости и долговечности цементных материалов.

Эффективность добавок, повышающих сульфатостойкость, оценивается по повышению стойкости в условиях сульфатной коррозии (ГОСТ 27677–88).

Гидроксид-ионы, находящиеся в норовом пространстве цементного камня и бетона, могут реагировать с определенными типами кремнезема заполнителей, что ведет к появлению внутренних напряжений, вызывающих расширение или трещинообразование, следствием которых может быть разрушение материала. Необходимым условием протекания щелочно-силикатных реакций в цементных бетонах является достаточно высокое

содержание оксидов щелочных металлов, реакционной составляющей в заполнителях и доступ воды.

Ионы K^+ и Na^+ могут присутствовать в цементе в виде сульфатов, а также в силикатной и алюминатной фазах. При реакции соединений, содержащих эти ионы, их анионы входят в гидраты с низкой растворимостью (эттрингит, $C-S-H$ или *AFm*-фазы) и одновременно образуется эквивалентное количество ионов K^+ , Na^+ и OH^- , переходящих в поровой раствор и играющих на этой стадии негативную роль.

Катионы щелочных металлов могут поступать также из внешних источников или из минеральных добавок, вводимых в цементные материалы.

Воздействие щелочей на реакционно-активный кремнезем заполнителей бетона происходит во влажных условиях, поэтому все технологические и эксплуатационные мероприятия, направленные на уменьшение времени пребывания бетона в воде, будут оказывать положительное влияние на долговечность конструкций.

Таким образом, применение в технологии бетона водоредуцирующих добавок, ускорителей твердения, уплотняющих и повышающих водонепроницаемость, будет являться эффективным для исключения или снижения скорости щелочно-силикатных реакций. Однако использование добавок, повышающих прочность, ускорителей твердения, и особенно противоморозных, применяемых в больших дозировках, таких как $NaNO_2$, $NaNO_3$, K_2CO_3 , KNO_3 , CH_3COONa и других, содержащих ионы щелочных металлов, должно быть ограничено или исключено, поскольку в их присутствии в связи с обогащением поровой жидкости ионами OH^- увеличивается опасность щелочной коррозии заполнителей.

Лигносульфонаты кальция несколько снижают скорость щелочной коррозии реакционно-активного заполнителя, но ее не предотвращают [8]. Эффективность добавок повышающих коррозионную стойкость оценивается по ГОСТ 24211–2008 по критериям увеличения стойкости бетонов и растворов в коррозионно-активных средах в 1,5 раза и более и стойкости к внутренней коррозии по показателю деформаций расширения не более 0,04 %.

3.7. Расширяющие добавки

Основным эффектом действия подобных добавок является регулирование процессов усадки и расширения бетонов и растворов.

Усадка бетона относится к одному из неблагоприятных явлений, возникающих при твердении цементных материалов в атмосферных условиях или при недостаточной влажности среды. Общую величину усадки бетона составляют значения влажностной, контракционной и карбонизационной

деформаций, возникающих в процессе твердения и эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций.

Величина усадки зависит от вида используемых материалов и условий твердения. Усадочные деформации возрастают при повышенном содержании цемента и воды, при использовании высокоалюминатных цементов, мелкозернистых и пористых заполнителей.

Первоначальная усадка уменьшается при снижении количества воды в бетонной смеси и уменьшении количества цементного теста. Поэтому снижение деформаций усадки может быть достигнуто применением водопонижающих (пластифицирующих, супер- и гиперпластификаторов), стабилизирующих и водоудерживающих органических и полимерных добавок, а также минеральных добавок, хорошо удерживающих воду, таких как диатомит, трепел, шлаки и др.

Для снижения деформаций пластичной усадки используются газообразующие добавки.

При использовании в качестве противоморозных добавок индивидуально или в составе комплексных модификаторов электролитов для снижения усадочных деформаций следует ограничивать количество хлорида кальция и натрия, в присутствии которых усадка возрастает на 5...10 %.

Применение добавок, регулирующих усадку и расширение

Газообразующие добавки используют при производстве растворов и бетонов для следующих целей:

- 1) улучшение качества жидких растворов и бетонов и предупреждение изменений объема, вызванных осадкой и усадкой смесей;
- 2) заполнение водоуплотняющих швов и заделка раствором трещин при выполнении ремонтных работ;
- 3) улучшение однородности растворов и бетонов;
- 4) производство ячеистого и самонапряженного бетона;
- 5) тампонирование нефтяных скважин на пористых каменных породах;
- 6) устройство водонепроницаемых покрытий на цементной основе.

В качестве однокомпонентных добавок применяются металлы и некоторые другие материалы.

Металлические добавки Al, Mg или Zn используют для выделения водорода; N_2O_2 – кислорода; соединения, содержащие азот или NH_3 – для выделения азота, а некоторые виды активированного угля или обезвоженного кокса выделяют воздух.

Наиболее часто применяется порошковый алюминий. Материал с покрытием снижает скорость реакции и позволяет максимально использовать ее возможности.

Газообразный водород образуется при реакции щелочных составляющих цементной смеси с порошком Al. Мельчайшие пузырьки газа, проходя через массу, заставляют ее расширяться.

Выделение газа обычно продолжается 1...1,5 ч и заканчивается перед схватыванием цементной смеси.

В системах, выделяющих кислород, реакция между гипохлоритом кальция (хлорной известью) и H_2O_2 происходит с образованием $CaCl_2$, который ускоряет схватывание.

Газообразный азот выделяется в результате разложения при действии активатора (соли Cu) на связи N–N азотсодержащих молекул.

Частицы обезвоженного кокса освобождают воздух, когда вода или водоцементная смесь замещает воздух, содержащийся в порах частиц [8].

Расширение смеси, происходящее в пластичном состоянии и предотвращающее пластическую усадку растворов и бетонов, не оказывает влияния на последующую усадку при твердении или карбонизационное изменение объема.

Ячеистые бетоны с газообразующими добавками дают более высокую усадку при твердении, чем обычные растворы и бетоны.

Максимальное расширение зависит от вида цемента, заполнителей, количества воды затворения и температурных условий. Реакция, протекающая в присутствии порошка алюминия, при температуре $+30\text{ }^\circ\text{C}$ может быть закончена в течение 20 мин, а при температуре $+5\text{ }^\circ\text{C}$ она может длиться несколько часов.

На реакции выделения N_2 , O_2 и воздуховыделяющих систем температура не оказывает значительного влияния.

Для расширения цементных материалов после их затвердевания применяются добавки, содержащие железные опилки. Частицы железа, содержащиеся в многокомпонентных добавках, могут быть обработаны щелочами или другими противокоррозионными веществами или применяться без обработки.

В производстве обычно используются железные опилки, предварительно перемешанные на заводе с песком или цементом и обозначающиеся как структурные растворы или быстросхватывающиеся ремонтные смеси.

Материалы, состоящие из смеси частиц железа и химических веществ, способствующих коррозии, обеспечивают окисление железа в течение первых дней твердения и достаточный объем расширения для компенсации объемных деформаций в пластичном состоянии и в процессе твердения.

Частицы железа, не обрабатываемые антикоррозионными веществами, обычно смешиваются с $FeCl_3$, $CaCl_2$ или NH_4Cl и водопонижающими добавками.

В связи с возможностью продолжения коррозии и расширения применение подобных добавок должно быть ограничено в растворах и бетонах,

работающих во влажных условиях. Кроме того, должно быть учтено влияние добавок на прочность при сжатии, долговременную стабильность объема и долговечность конструкций.

Добавки, содержащие гранулированные частицы железа с каталитическими материалами, способствующими окислению железа, нельзя применять в следующих случаях:

- 1) в предварительно напряженном бетоне;
- 2) в оборудовании и конструкциях, подвергающихся воздействию блуждающего электрического тока;
- 3) при контакте с алюминиевыми закладными частями в бетоне;
- 4) под оборудованием, испытывающим значительные тепловые изменения;
- 5) для заякоренных кабелей.

В практике строительства для снижения деформаций усадки и в качестве расширяющих добавок применяются добавки на основе сульфатоалюмината кальция и извести.

Denka CSA 20 – добавка на основе моносульфатоалюмината кальция. Применяется для компенсации усадки портландцементов. Используется для создания торкрет-бетонов, тампонажных бетонов, расширяющих и напрягающих цементов, безусадочных смесей (самовыравнивающие полы, промышленные полы, ремонтные составы), предотвращает образование трещин, возникающих при твердении материалов, обладает эффектом ускорения ранних сроков схватывания материала. Дозировка – от 5 до 12 % от массы вяжущего.

Denka CSI – композиционный материал на основе аморфного алюмината кальция. Применяется для создания быстротвердеющих цементов, безусадочных смесей (самовыравнивающие полы, промышленные полы, ремонтные составы), предотвращает образование трещин, возникающих при твердении материалов, обладает эффектом ускорения ранних сроков схватывания материала. Дозировка – от 5 до 12 % от массы вяжущего.

Metolat – порошковая противоусадочная добавка для цементносодержащих смесей (в основном на основе портландцемента и шлакопортландцемента). В зависимости от дозировки может происходить замедление твердения цемента. Дозировка 1...5 % от веса сухой смеси. Производитель: фирма Munzing Chemie GmbH (Германия).

Добавки на основе извести используются в количестве от 6 до 10 % от массы цемента в зависимости от требуемого уровня расширения.

Используются также смеси CaSO_4 с CaO , C_4ASH_2 с гипсом, а также смеси высокоалюминатного цемента с гипсом, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO .

При использовании расширяющихся добавок необходимо учитывать состав цемента, тип и количество алюминатов, сульфата кальция и свобод-

ной извести в смеси, содержание воды, степени армирования конструкций и условия твердения.

Механизм расширения связан с образованием этtringита и до конца не выяснен. Существует несколько гипотез относительно этого механизма [8].

Расширение связано не столько с самим этtringитом, сколько с условиями его образования. Этtringит, образующийся при высокой концентрации извести, приводит к расширению структуры, а при низкой концентрации извести на расширение не влияет.

Высокое пересыщение по извести способствует быстрому образованию плотных гидроалюминатных пленок на зернах алюминатов кальция. В дальнейшем процесс структурообразования в таких системах протекает при низких пересыщениях, что создает условия для роста гидросульфоалюмината кальция (ГСАК) и интенсивного расширения системы [17].

Расширение в системах на основе извести происходит вследствие роста кристаллов и давления, возникающего при гидратации СаО с образованием Са(ОН)₂. Скорость и степень расширения зависят от вида частиц, дисперсности и температурно-влажностных условий твердения. Степень расширения прямо пропорциональна дозировке добавок, обратно пропорциональна коэффициенту армирования конструкций и возрастает с увеличением расхода цемента.

Составы с добавками на основе извести в отличие от смесей с добавками на основе сульфоалюмината имеют более высокую степень расширения при большей пластичности и высоких значениях В/Ц.

При низких температурах происходит снижение степени расширения. Наибольший объем расширения достигается при температурах 18...25 °С.

В бетонах, содержащих добавки на основе сульфоалюмината или извести, использование заполнителей с высоким модулем упругости приводит к большему объему расширения [8].

Добавки на основе сульфоалюмината и извести используются в конструкциях для хранения воды, для компенсации усадки в конструкциях заводского изготовления, для химического предварительного напряжения при производстве напорных труб, резервуаров для воды и облицовок тоннелей.

Многокомпонентные добавки применяются в конструктивных растворах и для тампонирования нефтяных скважин.

В технологии бетона используются и другие расширяющие добавки.

Глиноземистый шлак представлен минералами Са, С₂АS.

Обожженная каолиновая глина (температура обжига 700 °С) – содержит каолинит с примесями Na, K. Выявлено, что при гидратации цемента моносulfатная форма ГСАК образуется в небольшом количестве после образования этtringита в различные сроки в зависимости от условий твердения.

Обожженная алунитовая порода (температура обжига 700 °С) – содержит 53 % алунита, 43 % кварца и 4 % гидроксидов железа. В результате взаимодействия цемента с водой в первые минуты и до 1 ч образующийся этtringит разлагается с образованием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ возможно за счет того, при растворении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из алунитовой породы создается кислая среда, в которой этtringит неустойчив. По мере нейтрализации раствора за счет поступления в жидкую фазу новых порций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снова образуется этtringит.

Сульфoалюминатный клинкер (САК) – содержит 46 % $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, 40 % C_2S , 10 % C_4AF и 4 % СА. Выявлено, что при гидратации цемента моносульфатная форма ГСАК образуется в небольшом количестве после образования этtringита в различные сроки в зависимости от условий твердения.

Сталерафинированный шлак – содержит минералы C_2A_7 и $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_2AS и MgO .

4. ДОБАВКИ, ПРИДАЮЩИЕ БЕТОНАМ И РАСТВОРАМ СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

4.1. Противоморозные добавки

Твердение цементных бетонов замедляется при снижении температуры окружающей среды и практически прекращается при замерзании жидкой фазы. Поэтому для обеспечения твердения растворов и бетонов в зимних условиях необходимо предотвращать замерзание воды в составе смесей, что может быть достигнуто либо сохранением положительной температуры бетона в период твердения до набора им критической прочности, либо снижением температуры замерзания жидкой фазы путем введения в его состав противоморозных добавок.

Для бетона, замороженного в «раннем» возрасте, при последующем твердении в условиях положительных температур степень гидратации цемента и фазовый состав гидратов практически не отличаются от состава гидратных фаз бетона, твердеющего в течение всего времени при положительных температурах, поэтому снижение прочности цементных материалов вследствие раннего замораживания связано главным образом с изменением их физической структуры.

Применение противоморозных добавок осуществляется, как правило, в производстве растворов и бетонов в построечных условиях, при возведении монолитных или сборно-монолитных бетонных и железобетонных сооружений, при изготовлении бетонных и железобетонных конструкций в условиях полигонов при установившейся среднесуточной температуре наружного воздуха и грунта не ниже 5 °С и минимальной суточной температуре ниже 0 °С.

В ранний период гидратации количество воды, вступающей в химическое взаимодействие с цементом, мало и большая ее часть замерзает при температуре, близкой к 0°С. Коагуляционная структура цементной матрицы на этом этапе не способна воспринимать внутренние напряжения, связанные с процессами льдообразования, вследствие чего происходит ее разуплотнение и нарушение внутреннего сцепления между отдельными составляющими.

Бетон, подвергнутый замораживанию в раннем возрасте, до набора им критической прочности, при последующем оттаивании и твердении имеет разуплотненную структуру и характеризуется меньшими показателями прочности и долговечности.

При замерзании объем воды увеличивается и это вызывает в замораживаемой бетонной смеси или бетоне малой прочности образование ледяных прослоек и контактов между цементной матрицей, заполнителем

и арматурой. Многократное замораживание и оттаивание еще в большей степени нарушает структуру бетона и приводит к снижению прочности.

Нарушения в структуре бетона, замороженного в «раннем» возрасте, зависят от температурных условий. При более низкой температуре образуется больше мелких кристаллов льда и после оттаивания в структуре материала наблюдается множество мелких пор. При быстром замораживании вода не успевает мигрировать к фронту охлаждения, поэтому на поверхности бетона не происходит образование крупных ледяных включений. Установлено, что замораживание бетона при температурах, близких к 0°С, в большей степени отражается на снижении прочности и морозостойкости, чем при более низких отрицательных температурах.

Предварительное выдерживание бетона при положительной температуре до набора им критической прочности снижает опасность негативного влияния отрицательных температур на прочность и долговечность бетонных и железобетонных конструкций.

Наиболее эффективными противоморозными добавками являются добавки-электролиты: поташ (П), нитрит натрия (НН), хлорид кальция (ХК), нитрит и нитрат кальция (ННК), хлорид натрия (ХН), нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК), а также их комплексы с мочевиной. В последнее время эффективно используются в качестве противоморозных добавок модификаторы на основе формиатов и ацетатов натрия, кальция и ряд других бесхлоридных добавок.

Ацетаты и формиаты натрия и кальция обладают меньшими криоскопическими свойствами и в меньшей степени участвуют в процессах структурообразования цементных систем, поэтому при использовании их в качестве противоморозных добавок они менее эффективны, чем сильные электролиты.

Введение электролитов в раствор приводит к изменению условий образования льда, ионы искажают льдоподобную структуру и затрудняют процесс ее фазового превращения. С ростом концентрации электролита в воде требуется увеличить переохлаждение раствора, чтобы обеспечить возможность протекания процесса выкристаллизовывания льда. Некоторые растворимые в воде низкомолекулярные органические соединения и слабые электролиты также снижают возможность льдообразования из переохлажденных растворов.

Основной целью при введении в бетонные смеси электролитов в больших дозировках является сохранение оптимального количества воды в жидкой фазе бетона, необходимого для гидратации. Поскольку практически все противоморозные добавки применяются в концентрации меньшей равновесной, при охлаждении бетона ниже температуры замерзания водного раствора введенной добавки в нем начинается льдообразование, протекающее совместно с формированием собственной структуры бетона.

Благодаря этому обстоятельству, а также вследствие образования ослабленной структуры в присутствии добавок в бетоне не происходит существенных деструктивных явлений, отражающихся на его прочности.

Часть солей, вводимых в бетон, переходит в процессе гидратации цементных минералов в твердую фазу в виде двойных и основных солей, уплотняющих и армирующих структуру и повышающих прочность растворов и бетонов [24].

Структура бетона с противоморозными добавками, формирующими первичный структурный каркас, характеризуется более высокими механическими показателями, плотнее, менее водонепроницаема и обладает большей морозостойкостью.

К противоморозным добавкам относятся также вещества, обладающие слабыми антифризными свойствами, но являющиеся ускорителями твердения бетона – сульфат железа, алюминия и некоторых других металлов.

На ранней стадии твердения бетонной смеси такие добавки обеспечивают создание плотной микрокапиллярной структуры цементного камня, что обусловлено протеканием реакций присоединения и обмена с образованием трудно растворимых соединений. В этом случае твердение бетона при отрицательной температуре объясняется тем, что в микрокапиллярной структуре цементного камня вода замерзает при достаточно низких отрицательных температурах, обеспечивая тем самым процессы гидратации цементных минералов. При этом, чем выше концентрация солевого раствора и чем меньше диаметр капилляров, тем при более низкой температуре в них будет замерзать вода. Кроме того, реакции взаимодействия добавок с продуктами гидратации сопровождаются сильным тепловыделением, что также положительно влияет на процессы твердения растворов и бетонов.

Процессы льдообразования в бетоне с добавками проходят одновременно со структурообразованием. Однако при температурах ниже минус 10 °С льдообразование становится определяющим. Создание микрокапиллярной структуры бетона на сравнительно раннем этапе его твердения вызывает дополнительное понижение температуры замерзания поровой жидкости в результате понижения давления пара в порах с радиусом менее 10^{-7} м за счет кельвиновского эффекта.

В соответствии с ГОСТ 24211–2008 противоморозные добавки подразделяются на противоморозные для «холодного» бетона и противоморозные для «теплого» бетона.

Противоморозные добавки для «холодного» бетона

Противоморозными добавками для «холодного» бетона являются такие, которые обеспечивают твердение бетонов или растворов при отрицательных температурах без дополнительных мер по уходу за бетоном (электроподогрев, прогрев и т.д.). К таким добавкам относятся как правило

сильные электролиты (хлориды кальция, калия, натрия, нитриты и нитраты натрия и кальция и другие), а также комплексные смеси на их основе. Подобные добавки широко известны и успешно применяются в технологии зимнего бетонирования [24]. Кроме указанных добавок в технологии «холодного» бетона используются смеси на основе ацетатов и формиатов натрия, и кальция, которые, в целом, являясь менее эффективными по сравнению с хлоридами, нитратами и нитритами натрия и калия, тем не менее обеспечивают достаточно высокий темп твердения бетонов и растворов при отрицательных температурах. Положительным фактором применения ацетатов, формиатов нитратов и нитритов является, то что они в отличие от хлоридных солей не вызывают коррозии арматуры, опалубки и оборудования, вследствие чего применение добавок на основе хлоридов существенно ограничено. Критерием эффективности противозерозионных добавок для «холодных» бетонов является обеспечение достижения 30 % и более прочности контрольного состава нормального твердения в возрасте 28 суток.

Кроме перечисленных выше добавок к противоморозным относятся следующие.

Карбамид (мочевина) М – бесцветные кристаллы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, хорошо растворимые в воде.

Соединение нитрата кальция с мочевиной ИКМ – сбалансированная по компонентному составу смесь нитрата кальция и мочевины. Дозировка – в пределах 5...10 % от массы цемента. Добавка обеспечивает твердение бетона при температуре до $-15\text{ }^\circ\text{C}$.

Ускоряющая противоморозная добавка УПМД – сбалансированная по компонентному составу жидкая смесь из отходов производства ацетоуксусного эфира, ацетилацетона и нитрохлоракридина, взятых в соотношении 7:3:1 по объему. Раствор темно-коричневого цвета. Дозировка уточняется опытным путем в пределах 5...15 % от массы цемента при температуре наружного воздуха от 0 до $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Формиат натрия спиртовой ФНС – отход нефтехимического производства, представляющий 30...40-процентный водный раствор натриевых солей муравьиной и серной кислот. Прозрачная жидкость от соломенного до темно-коричневого цвета. Добавка вводится в бетонную смесь с водой затворения в количестве 2...6 % от массы цемента.

Асол-К – продукт из органических и неорганических компонентов: водного раствора поташа, ингибиторов коррозии и модификаторов. Добавка обеспечивает твердение бетона при температуре до $-10\text{ }^\circ\text{C}$. При положительных температурах вызывает быстрое схватывание смесей.

Гидрозим – жидкий антифриз для бетонов и растворов в виде раствора 50-процентной концентрации. Обеспечивает твердение бетона при температуре до $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Не вызывает коррозии арматуры в бетоне.

Победит – Антимороз – противоморозная добавка для сухих строительных растворов, относящаяся к ускорителям. Рекомендуемая дозировка – 2...8 % от массы компонентов сухой смеси в зависимости от температурных условий твердения.

Аммиачная вода (NH₄OH) – продукт, представляющий собой аммиачный газ NH₃, растворенный в обычной воде.

Betonsan – сухая бессолевая противоморозная добавка, относящаяся к ускоряющим модификаторам, для строительных растворов. Обеспечивает твердение бетона при температуре до –10 °С. Дозировка – 1...2 % от массы цемента. Производитель: ЗАО «Компания Конвент ЦЕНТР».

Cemenlol B – противоморозная добавка-антифриз для бетонов и растворов. Обеспечивает твердение бетона при температуре до +5 °С. Рекомендуется для бетонов на высокомарочном цементе с повышенной экзотермией. Дозировка – 0,2...0,8 % от массы цемента. Производитель: Фирма ТКК (Словения).

Противоморозные добавки допускаются к применению в тяжелых и легких бетонах (класса В10 и выше) в соответствии с «Руководством по применению бетонов с противоморозными добавками» [27]. Ориентировочный расход противоморозных добавок в зависимости от расчетной температуры твердения бетона представлен в табл. 4.1.

Область применения противоморозных добавок в бетонах достаточно ограничена, что объясняется следующими причинами.

Добавки в процессе выдерживания бетона могут мигрировать, накапливаться и кристаллизоваться в отдельных зонах конструкций (ребрах, поверхностных слоях и других частях). Эти процессы интенсифицируются при многократных температурно-влажностных перепадах. Они усиливаются с уменьшением относительной влажности воздуха, при увеличении расхода цемента и дозировок противоморозных добавок в составе растворов и бетонов.

Процесс кристаллизации солей происходит с увеличением объема, поэтому их накопление в отдельных зонах конструкций может привести к дефектам и разрушению этих зон. Опасными в этом отношении являются добавки, содержащие поташ и нитрат кальция. Скорость твердения растворов и бетонов на морозе в значительной мере зависит от минералогического состава цемента, дозировок добавок, устанавливаемых для расчетной отрицательной температуры и степени участия добавок в процессах гидратации цементных минералов.

Хлористые соли резко интенсифицируют процессы коррозии стали во влажных условиях при доступе кислорода воздуха, поэтому их применение исключается в железобетонных конструкциях.

Таблица 4.1

Дозировка противоморозных добавок

Расчетная температура бетона, °С	Количество добавок в расчете на сухое вещество, % от массовой доли цемента							
	Гидрозим, Гидробетон С-3М-15	НН	ХН+ХК	НКМ, НК+М*	НК+М, ННК+М	ННХК, НН+ХК*, ХК+ННХК*	ННХК+М	П, Асол-К
От 0 до -5	1,0	4...6	3+0...3+2	3...5	3+1...4+1,5	3...5	2+1...4+1	5...6
От -6 до -10	1,5	6...8	3,5+3,5...4+2,5	6...9	5+1,5...7+2,5	6...9	4,5+1,5...7+2,5	6...8
От -11 до -15	2,0	8...10	3+4,5...3,5+5	7...10	6+2...8+3	7...10	6+2...8+3	8...10
От -16 до -20	-	-	2,5+6...3+7	9...12	7+3...9+4	8...12	7+2...9+4	10...12
От -21 до -25	-	-	-	-	-	10...14	8+3...10+4	12...15

Примечания:

- * – соотношение компонентов 1:1 по массе в расчете на сухое вещество.
- При температуре бетона выше -5 °С вместо ХН возможно применение ХК (до 3 % от массовой доли цемента).
- Концентрация раствора загворения (с учетом влажности заполнителей) не должна превышать, %:
 Для П – 30
 Для НКМ, ННК+М, ННХК, ННК+М, ХН+ХК, ХН+ННХК – 25
 Для НН – 20

Агрессивное влияние хлористых солей на стальную арматуру и технологическое оборудование можно уменьшить путем применения комплексных добавок, включающих ингибиторы коррозии стали. Например, при одновременном присутствии в растворе нитрит-ионов при соотношении по массе между НН и ХК не менее 1:1 ионы хлора становятся практически не опасными в отношении арматуры. Однако в целях исключения возможности активации коррозионных процессов область применения противоморозных добавок на основе хлористых солей существенно ограничена в железобетонных конструкциях.

Поташ и нитрат кальция являются нейтральными добавками по отношению к арматуре. Нитриты натрия и кальция являются ингибиторами коррозии арматуры, но могут вызывать коррозионное растрескивание термически упроченной стали, поэтому их применение строго ограничивается в железобетонных изделиях и конструкциях с преднапряженной арматурой.

Повышенное содержание добавок на основе солей натрия и калия является опасным с точки зрения возможности возникновения коррозии бетона, вызванной реакцией кремнеземазополнителей со щелочами добавок.

Противоморозные добавки для «теплого» бетона

К подобным добавкам относятся индивидуальные и комплексные добавки обеспечивающие защиту бетонной смеси от замерзания на период от ее изготовления до укладки и начала интенсивного ухода за бетоном. Большинство противоморозных добавок для «теплого» бетона реализуемых сегодня на рынке химических добавок являются комплексными, состоящими из пластифицирующих (водоредуцирующих) и противоморозных (ускоряющих) компонентов.

К противоморозным добавкам для «теплого» бетона могут быть отнесены следующие:

Криопласт СП15-1 – это противоморозная добавка – суперпластификатор на основе смеси нафталинсульфонатов и органических солей натрия, обеспечивающая бетонирование при температур окружающего воздуха от 0 до -15 °С.

По своим потребительским свойствам суперпластификатор Криопласт СП15-1 отвечает требованиям к противоморозным по ГОСТ 24211, EN 934-2.

Суперпластификатор Криопласт СП15-1 обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже минус 150 °С и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неотопливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже -15 °С.

Ускоритель Криопласт СП15-1 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в неагрессивных средах.

Применение суперпластификатора с противоморозным эффектом Криопласт СП15-1 позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки; увеличить подвижность бетонной смеси без снижения прочности бетона.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0...1,5
до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,5...2,5
до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,0...3,5

В жидком виде добавка Криопласт СП15-1 вводится вместе с водой затворения, в сухом виде – предварительно разводится в воде.

Срок хранения сухой добавки Криопласт СП15-1 – 12 месяцев, жидкой – 6 месяцев.

Криопласт СП15-2 – это суперпластификатор с противоморозным эффектом на основе смеси нафталинсульфонатов и неорганических солей натрия, обеспечивающая бетонирование при температур окружающего воздуха от 0 до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По своим потребительским свойствам суперпластификатор Криопласт СП15-2 отвечает требованиям к противоморозным по ГОСТ 24211, EN 934-2.

Суперпластификатор Криопласт СП15-2 обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неоттапливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ускоритель Криопласт СП15-2 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в неагрессивных средах.

Применение суперпластификатора с противоморозным эффектом Криопласт СП15-2 позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки; обеспечить форсированный набор прочности в

начальный период твердения при различных способах тепловой обработки; увеличить подвижность бетонной смеси без снижения прочности бетона.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0
до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,5
до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,0

Суперпластификатор Криопласт СП15-2 вводится вместе с водой затворения.

Срок хранения добавки Криопласт СП15-2 – 12 месяцев.

Криопласт П20 – противоморозная добавка на основе азотосодержащих солей кальция, обеспечивающая бетонирование при температур окружающего воздуха от 0 до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По своим потребительским свойствам суперпластификатор Криопласт П20 отвечает требованиям к противоморозным по ГОСТ 24211.

Добавка Криопласт П20 обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неоттапливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ускоритель Криопласт П20 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Применение добавки Криопласт П20 позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки.

Применение добавки Криопласт П20 совместно с суперпластификатором позволяет дополнительно достичь следующих показателей: увеличить подвижность бетонной смеси; снизить количество воды затворения.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,5...1,0
до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0...1,5
до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,0...3,5
до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	4,0...4,5

Противоморозная добавка Криопласт П20 вводится вместе с водой затворения. Срок хранения добавки Криопласт П20 – 12 месяцев.

Криопласт Премиум – это противоморозная добавка на основе азотосодержащих солей кальция и спиртов, обеспечивающая бетонирование при температур окружающей воздуха от 0 до –25 °С.

По своим потребительским свойствам отвечает требованиям к противоморозным добавкам для «холодных» и «теплых» бетонов по ГОСТ 24211.

Добавка Криопласт Премиум обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже –25 °С и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неотопливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже –25 °С.

Добавка Криопласт Премиум не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении стальных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Применение добавки Криопласт Премиум позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже –25 °С. обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки.

Применение добавки Криопласт Премиум совместно с суперпластификатором позволяет дополнительно достичь следующих показателей: увеличить подвижность бетонной смеси; снизить количество воды затворения до 20 %.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до –5 °С	0,5...0,9
до –10 °С	0,9...1,2
до –15 °С	1,2...1,5
до –20 °С	1,5...2,0
до –25 °С	2,0...2,5

Противоморозная добавка Криопласт Премиум вводится вместе с водой затворения. Срок хранения добавки Криопласт Премиум – 12 месяцев.

Криопласт П25-1 – это комплексная противоморозная добавка на основе нафталинсульфоната и солей щелочных металлов. Использование добавки позволяет осуществлять бетонирование при температуре окружающей воздуха от 0 до –25 °С.

По своим потребительским свойствам добавка Криопласт П25-1 отвечает требованиям к противоморозным по ГОСТ 24211.

Пластификатор Криопласт П25-1 обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неоттапливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Добавка Криопласт П25-1 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно напряженных железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в неагрессивных средах.

Применение добавки Криопласт П25-1 позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$; обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки; обеспечить набор прочности в начальный период твердения при различных способах тепловой обработки; увеличить подвижность бетонной смеси без снижения прочности бетона.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0
до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,5...2,0
до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,5...3,5
до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,5...4,5
до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	5,0...6,0

В жидком виде добавка Криопласт П25-1 вводится вместе с водой затворения, в сухом виде – предварительно разводится в воде. Срок хранения сухой добавки Криопласт П25-1 – 12 месяцев, жидкой добавки – 6 месяцев.

Криопласт СП25-2 – это комплексная противоморозная добавка, состоящая из нафталинсульфоната и противоморозного компонента на основе спиртов. Использование добавки позволяет осуществлять бетонирование при температуре окружающего воздуха от 0 до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По своим потребительским свойствам добавка Криопласт СП25-2 отвечает требованиям к противоморозным по ГОСТ 24211.

Суперпластификатор Криопласт СП25-2 обеспечивает устойчивое твердение «теплых» и «холодных» бетонов при температурах не ниже $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вводится в состав бетонной смеси в следующих случаях: для предотвращения замерзания бетонной смеси до начала активной тепловой обработки; в условиях неоттапливаемого полигона при расчетной температуре твердения не ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Суперпластификатор Криопласт СП25-2 не содержит хлоридов и может применяться при изготовлении армированных и предварительно на-

пряженных железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в неагрессивных средах.

Применение низкотемпературного противоморозного суперпластификатора Криопласт СП25-2 позволяет достичь следующих показателей: обеспечить возможность бетонирования в условиях расчетных температур твердения бетона не ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки; обеспечить форсированный набор прочности в начальный период твердения при различных способах тепловой обработки; увеличить подвижность бетонной смеси без снижения прочности бетона.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0...2,0
до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,0...3,0
до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,0...4,0
до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	4,0...5,0
до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	5,0...6,0

Пластификатор Криопласт СП25-2 вводится вместе с водой затворения. Срок хранения добавки Криопласт СП25-2 – 6 месяцев.

Полипласт ПМП – это комплексная противоморозная и пластифицирующая добавка для бетонов, и строительных растворов на основе натриевых солей лигниновой кислоты и противоморозного компонента: смеси хлористого кальция и ингибитора коррозии.

По своим потребительским свойствам добавка Полипласт ПМП соответствует требованиям к пластифицирующим-водоредуцирующим (класс пластификаторов) и противоморозным добавкам ГОСТ 24211.

Добавка предназначена для обеспечения производства бетонных работ в зимнее время ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Применение добавки Полипласт ПМП позволяет достичь следующих показателей по сравнению с бетоном и раствором без добавок: обеспечить ускорение твердения бетона раннего возраста; обеспечить упрочнение бетона при отрицательных температурах до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; увеличить подвижность бетонной смеси без снижения прочности бетона во все сроки твердения при оптимальной дозировке; снизить количество воды затворения (в равноподвижных смесях); снизить расход цемента в бетонах, подвергаемых тепловой обработке или выдерживаемых в условиях естественного твердения; обеспечить набор прочности бетона без применения тепловой обработки; снизить раствороотделение и водоотделение бетонных и растворных смесей.

Дозировка

Средняя расчетная температура твердения бетона	Дозировка добавки в пересчете на сухое вещество, в % от массы цемента
до -5 °С до -10 °С	1,0...2,0
до -10 °С до -15 °С	2,0...3,0
до -15 °С до -20 °С	3,0..4,0

Введение добавки Полипласт ПМП в бетонный состав рекомендуется вводить в предварительно перемешанную бетонную смесь с частью (10...20 %) воды затворения за 1...2 минуты до окончания перемешивания. Срок хранения добавки Полипласт ПМП – 6 месяцев.

Комплексные противоморозные добавки. Система Хидетал (Хидетал ГП-9 демта, Зимняя П-3 (-20 °С)) и при температуре до минус 30° (Зимняя П-3 (-30 °С)). Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Дозировка в зависимости от температуры наружного воздуха. На примере Хидетал Зимняя П-3 (-30 °С):

$$t = 0...(-5 \text{ °С}) - 5...6 \text{ \% от массы цемента};$$

$$t = -5...(-10 \text{ °С}) - 6...8 \text{ \% от массы цемента};$$

$$t = -15...(-20 \text{ °С}) - 10...12 \text{ \% от массы цемента};$$

$$t = -20...(30 \text{ °С}) - 12...15 \text{ \% от массы цемента}.$$

Производитель ООО Группа предприятий СКТ – Стандарт (Россия, Республика Беларусь, Украина).

Лигнопан Б-4 – добавка для бетонов и растворов с пластифицирующими действиями. Водный раствор 40 % концентрации обеспечивает твердение бетонов и растворов при температуре до -180 °С. Дозировка 2...5 % от массы цемента.

АКМ-20 Стандарт – комплексная добавка, обладающая пластифицирующим и противоморозным действием. Позволяет укладывать бетонные смеси при воздействии отрицательных температур до -20 °С с требуемыми прочностными показателями бетона. В основе продукта заложены продукты эфиров карбоновых кислот различной молекулярной массы в комплексе с противоморозным компонентом. Производитель «Суперпласт».

Дозировка модификатора «АКМ-20 Стандарт» назначается с учетом ожидаемой отрицательной температуры, его расход определяется по массе вяжущего вещества.

Средняя расчетная температура твердения бетона	Масса добавки в %, в пересчете на сухое вещество, по отношению к массе цемента
До минус 5 °С	1,0...1,5
До минус 10 °С	1,5...2,0
До минус 15 °С	2,0...3,0
До минус 20 °С	3,0...4,0

АКМ-30 Базис – комплексная добавка, обладающая противоморозным и слабым пластифицирующим действием. Позволяет укладывать бетонные смеси при воздействии отрицательных температур до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с требуемыми прочностными показателями бетона. В основе продукта заложены органические соединения. Производитель «Суперпласт».

Дозировка модификатора «АМК-30 Базис» находится в диапазоне 0,9-1,5 % по готовому продукту от массы цемента. Максимальная дозировка – 1,8 % по жидкому продукту.

АКМ-30 Ультра – комплексная добавка, обладающая пластифицирующим и противоморозным действием. Позволяет укладывать бетонные смеси при воздействии отрицательных температур до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с требуемыми прочностными показателями бетона. В основе продукта заложен пластифицирующий компонент в комплексе с органическими соединениями.

Дозировка модификатора «АМК-30 Ультра» находится в диапазоне 0,85...1,2 % по готовому продукту от массы цемента. Максимальная дозировка – 1,8 % по жидкому продукту. Производитель «Суперпласт».

Суперпласт ПМ – противоморозный модификатор пластифицирующего действия с требуемым набором прочности бетона в условиях отрицательных температур до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Представляет собой сбалансированную композицию полиметиленафталинсульфонатов различной молекулярной массы в сочетании с противоморозным компонентом.

Дозировка модификатора «Суперпласт ПМ» назначается с учетом ожидаемой отрицательной температуры, его расход определяется по массе вяжущего вещества. Диапазон рабочих дозировок: 1...2,5 % по жидкому продукту от массы цемента. Для достижения достаточного пластифицирующего эффекта и при работе при температуре ниже $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ необходимо использовать добавку в дозировках не ниже 1,5 %. Производитель «Суперпласт».

Бенотех ПМП-1 – добавка предназначена для твердения (набора прочности) бетонов и строительных растворов при отрицательной температуре окружающего воздуха и предотвращения замерзания бетонной смеси при транспортировании, укладки и уплотнении на строительных объектах. Отличительной особенностью является возможность производить строительные работы при температуре окружающего воздуха до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволяет частично или полностью отказаться от прогрева инертных материалов в зимнее время. Обеспечивает твердение бетона при отрицательной температуре с набором прочности 30 % и более от прочности в возрасте 28 суток нормального твердения; повышения подвижности бетонной смеси с П1 до П4 без снижения прочности бетона во все сроки твердения.

Критерии эффективности противоморозных добавок для «теплого» бетона является обеспечение достижения 95 % и более прочности контрольного состава нормального твердения в возрасте 28 суток.

Выбор и назначение противоморозных добавок

Вид противоморозных добавок устанавливается в зависимости от температурных факторов, состава цемента, условий бетонирования и эксплуатации конструкций и технико-экономических показателей.

Дозировки противоморозных добавок назначаются в зависимости от класса бетона или марки раствора, вида и активности цемента, требуемой подвижности бетонной или растворной смеси, зернового состава заполнителей. Количество добавки, вводимой с целью снижения температуры замерзания жидкой фазы растворных и бетонных смесей, следует назначать не от массы цемента, а от расхода воды затворения с учетом молярной концентрации раствора добавки.

Расход противоморозной добавки, $\text{кг}/\text{м}^3$, устанавливается по формуле

$$D = B - D_{\text{св}}, \quad (4.1)$$

где B – расход воды для затворения бетонной смеси, $\text{л}/\text{м}^3$;

$D_{\text{св}}$ – содержание сухого вещества (твердого продукта) противоморозной добавки в 1 л водного раствора заданной концентрации в зависимости от требуемой температуры замерзания воды, $\text{кг}/\text{л}$ [27].

Расход противоморозной добавки D , определенный по формуле (4.1), следует корректировать в соответствии с нормативным количеством ее содержания в бетонной смеси C в зависимости от расхода цемента, %:

$$C = D - 100/C, \quad (4.2)$$

где C – расход цемента на 1 м^3 бетона, кг .

Для равномерного распределения противоморозные добавки следует вводить в бетонную смесь в виде водного раствора рабочей концентрации в составе воды затворения.

При поставке противоморозной добавки в жидком виде (концентрированный раствор) раствор рабочей концентрации готовится смешиванием добавки с водой затворения. Если добавка доставляется в виде твердого продукта или в пастообразном состоянии, то раствор рабочей концентрации приготавливается путем растворения добавки в заданном количестве воды.

При приготовлении раствора рабочей концентрации необходимое количество добавки для получения раствора требуемой концентрации определяется по данным [27] в зависимости от содержания безводного продукта в 1 л раствора определенной плотности.

При назначении дозировок противоморозных добавок следует учитывать следующие ограничения:

1) при работе на холодных материалах в бетоны с водоцементным отношением B/C менее 0,5 необходимо назначать меньшее из указанных в табл. 4.1 пределов количество добавок, а в бетоны с $B/C > 0,5$ – большее;

2) в бетоны на портландцементе, содержащих C_3A более 6 %, при работе на подогретых заполнителях следует вводить меньшее количество добавок П, ХК + ХН, ПК + М, ННК + М, ННХК + М, а при содержании в портландцементе C_3A меньше 6 % следует вводить меньшее количество НН и ХК+НН.

Касаясь применения комплексных добавок в технологии зимнего бетонирования, следует отметить, что в этой области наметились определенные тенденции и некоторые разногласия в отношении рационального применения модификаторов. Традиционно считается, что противоморозные добавки – это вещества, обеспечивающие гидратацию и твердение цементных растворов и бетонов на морозе при различных отрицательных температурах в зависимости от их содержания в смеси. Сегодня же в термин «противоморозные добавки» вкладывается несколько иной смысл, характеризующий их как добавки, обеспечивающие возможность сохранения технологических параметров бетонной смеси до начала интенсивного ухода за бетоном (прогрев и т.д.). Таким образом, истинный эффект действия противоморозных добавок, основанный на действии закона Рауля и понижении температуры замерзания жидкой фазы бетона, уходит на второй план, отдавая первенство технологии применения противоморозных добавок совместно с другими способами зимнего бетонирования. Тем не менее потребитель воспринимает термин «противоморозная добавка» именно как вещество, обеспечивающее твердение бетона в условиях отрицательных температур.

Следует отметить, что в технических условиях и паспортах многих противоморозных добавок указываются невысокие дозировки (3...5 % от массы цемента), при которых возможно производство бетонных работ при достаточно низких температурах (до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Так добавка «Гидрозим-1» рекомендуется к применению в количестве 2 % от массы цемента при температуре наружного воздуха $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозировка добавки «Лигнопан Б-4» при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, также незначительна и составляет 3,5...4 % от массы цемента и т.д. Однако при таких дозировках по закону Рауля невозможно достижение эффекта предотвращения замерзания жидкой фазы бетона, поскольку температура замерзания раствора понижается пропорционально молярной концентрации добавки, которая при подобных дозировках, и особенно при использовании в составе комплексных добавок органических пластификаторов, является весьма незначительной.

В соответствии с законом Рауля изменение температуры замерзания раствора (ΔT_3) в зависимости от молярной концентрации растворенного вещества описывается уравнением:

$$\Delta T_3 = K_{кр} \cdot i \cdot c, \quad (4.3)$$

где $K_{кр}$ – криоскопическая постоянная;
 i – коэффициент, учитывающий степень диссоциации добавки;
 c – концентрация растворенного вещества.

Следует отметить, что реальные растворы в подавляющем большинстве не подчиняются законам идеальных растворов, в том числе и закону Рауля. Положительные и отрицательные отклонения обусловлены как физическими, так и химическими явлениями в растворах (электростатическим взаимодействием, поляризацией, образованием водородных связей, сольватацией, различной степенью диссоциации и др.). Соли, кислоты и основания, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества других веществ. В растворах, обладающих осмотическим давлением выше нормального, величина этого давления зависит от общего числа частиц в единице объема раствора, распадающихся на более мелкие. Величина повышенного осмотического давления учитывается изотоническим коэффициентом, который определяется для каждого вещества экспериментально, например, по понижению давления пара или по понижению температуры замерзания.

Таким образом, закон Рауля может быть применен только к разбавленным растворам и с учетом известных значений изотонического коэффициента для некоторых веществ. Тем не менее, при проектировании составов противоморозных добавок для практического применения, возможно, использовать уравнение (4.3) для определения значения ожидаемого понижения температуры замерзания жидкой фазы цементных систем.

При использовании противоморозных добавок в пересчете на сухое вещество, взятое в процентах от массы цемента, максимальное понижение температуры замерзания достигается при минимальной молекулярной массе вещества, поскольку моляльность раствора в этом случае (при равном процентном содержании) повышается.

Известно, что при температурах ниже $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ формирование собственной структуры цементных композиций практически прекращается и процессы льдообразования даже при повышенных дозировках добавок становятся определяющими. В связи с этим при проектировании составов комплексных противоморозных добавок следует учитывать два основных фактора:

- 1) характер влияния каждого компонента на процессы схватывания и формирования начальной структуры и прочности растворов и бетонов;
- 2) влияние компонентов добавок на понижение температуры замерзания жидкой фазы цементных систем.

Например, составы цементно-песчаных растворов с повышенным содержанием добавок на основе хлорида кальция при температурах до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ быстро теряют подвижность и схватываются в отличие от составов с добавками на основе хлоридов натрия, калия, нитрита и формиата натрия, поскольку эти добавки в меньшей степени участвуют в формировании ранней гидроалюминатной структуры и активации образования гидросиликатов кальция.

Другим важным принципом зимнего бетонирования является раздельное применение противоморозных добавок и пластифицирующих компонентов в составе растворных и бетонных смесей.

При совместном применении ускоряющих и пластифицирующих добавок в составе комплексных смесей последние при повышенных дозировках могут оказать негативное влияние на процессы начального структурообразования, поскольку в большинстве случаев замедляют гидратацию и твердение цементных систем. Очевидно, это и является одной из причин применения современных противоморозных добавок

в незначительных дозировках.

Пластифицирующие компоненты, вводимые в состав растворов и бетонов в количестве 0,5...0,7 % от массы цемента, используются с целью водоредуцирования и повышения вследствие этого плотности и прочности цементных материалов. Поскольку пластификаторы и суперпластификаторы практически не снижают температуру замерзания жидкой фазы, то и дозировка их не зависит от колебаний отрицательных температур при зимнем бетонировании. Количество противоморозных компонентов в составе бетонных смесей зависит от температуры наружного воздуха и может варьироваться в пределах от 1 до 10 % от массы цемента, обеспечивая интенсивное твердение бетона на морозе.

Раздельное введение компонентов комплексных противоморозных добавок будет способствовать наиболее рациональному использованию каждого из них, в отличие от совместного применения в составе комплексной смеси. При этом исключается возможность замедления процессов гидратации и твердения растворов и бетонов при повышенном содержании пластифицирующего компонента в составе комплексной добавки в случае использования ее при пониженных температурах, в то время, когда недостаточное количество противоморозного компонента в смеси не может обеспечить необходимые условия гидратации и набора прочности в условиях отрицательных температур.

Современные пластифицирующие добавки, входящие в состав противоморозных, в большинстве случаев замедляют процессы гидратации цементных систем. В большей степени это относится к умеренным и сильным пластификатором на основе лигносульфонатов. Подобные модификаторы достаточно дешевы и широко распространены и используются как индивидуально, так и совместно с суперпластификаторами в составе ряда комплексных добавок систем «Лигнопан», «Линамикс» и др. В составе противоморозных добавок лигносульфонаты используются не только в качестве пластифицирующего компонента, но и с целью замедления процессов гидратации и раннего схватывания растворных и бетонных смесей и снижения тепловыделения цементных составов, например при бетонировании массивных конструкций фундаментов зданий и сооружений.

Эффективность применения технических лигносульфонатов в составе комплексных добавок и противоморозных смесей в значительной мере зависит, во-первых, от химического состава, во-вторых, от их дозировки, которая даже при незначительном превышении порогового значения может привести к резкому замедлению процессов

гидратации и твердения.

В условиях зимнего бетонирования подобный характер влияния повышенных дозировок (2...3 % от массы цемента) комплексных добавок, в состав которых входят технические лигносульфонаты, может оказаться весьма негативным, поскольку снижение кинетики твердения растворов и бетонов в условиях отрицательных температур крайне нежелательно и может способствовать размораживанию бетона, не достигшего критической прочности.

Наиболее рациональным в технологии зимнего бетонирования является раздельное применение пластифицирующих добавок (особенно содержащих нестабильные лигносульфонаты) и противоморозных компонентов. Дозировки пластификаторов должны быть строго определенными и независимыми от температурных условий твердения, а количество противоморозных компонентов следует назначать с учетом ожидаемой температуры наружного воздуха, характера влияния добавок на понижение температуры жидкой фазы цементных систем и формирования структуры растворов и бетонов в присутствии модификаторов.

Оптимальное количество противоморозной добавки должно назначаться с учетом температуры наружного воздуха, условий твердения (например, зимнее бетонирование с применением метода «термоса» и противоморозных добавок), вида и расхода вяжущего, а также особенностей гидратации цемента в присутствии данной добавки.

Требования к материалам и подбор состава бетона с противоморозными добавками

Для приготовления бетонов с противоморозными добавками рекомендуется применять быстротвердеющие портландцемента, бездобавочные портландцемента и портландцемента с минеральными добавками марок ПЦ 400 и выше с содержанием в клинкере трехкальциевого алюмината не более 10 %. Допускается применение быстротвердеющего шлакопортландцемента марок 400 и 500, как правило, в сочетании с электропрогревом (обогревом) бетона.

В случае предъявления к бетону требований по морозостойкости (количество циклов замораживание/отмораживание F100 и выше), следует применять только портландцементы с содержанием А до В %, если в проекте нет специальных указаний по виду применяемого портландцемента.

Условия применения других видов цементов (пуццолановые и сульфатостойкие портландцементы, сульфатостойкие шлакопортландцементы) регламентируются руководством [27].

Вода, применяемая для приготовления рабочих растворов против морозных добавок и бетонной смеси, должна удовлетворять требованиям ГОСТ 23732–93.

Заполнители для тяжелых бетонов и бетонов на пористых заполнителях должны удовлетворять требованиям соответствующих действующих стандартов.

Заполнители, предназначенные для приготовления бетонов с добавками солей натрия и калия (НН, ХК + НН, ХК + ХН, 11), не должны содержать включений реакционноспособного кремнезема (опал, халцедон, обсидиан, цеолит и др.), так как его присутствие может привести к развитию щелочной коррозии бетона, которая особенно интенсивно развивается во влажной среде. В результате взаимодействия плохо закристаллизованной кремнекислоты с едкими щелочами, образующимися в жидкой фазе бетона с перечисленными добавками, в бетоне появляются внутренние напряжения, превосходящие по величине прочность на растяжение заполнителя или цементного камня и вызывающие появление микро- и макротрещин в конструкциях, снижающих их прочность и несущую способность.

При приготовлении бетонной смеси на холодных заполнителях не допускается наличия в них включений льда, снега, смерзшихся комьев и наледи.

Подвижность бетонной смеси с противоморозными добавками назначается такой же, как для составов обычного бетона в зависимости от требуемых технологических параметров и условий бетонирования. Следует учитывать, что некоторые противоморозные добавки (электролиты) незначительно повышают пластичность растворов и бетонных смесей.

При проектировании составов бетона с требованиями по морозостойкости (F150 и более) и водонепроницаемости (W4 и более) следует учитывать, что, если смесь теряет подвижность ранее, чем через 30 мин, независимо от продолжительности ее укладки, необходимо предусматривать введение в состав бетона добавки замедлителя схватывания. В бетоны с проектными требованиями по морозостойкости F200 и выше следует вводить воздухововлекающие или микрогазообразующие добавки, вид и количество которых определяются в соответствии с требованиями [27]. При необходимости введения в бетонную смесь воздухововлекающих добавок следует учитывать влияние вовлеченного воздуха на повышение пластичности смеси.

В процессе эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции подвергаются различным воздействиям внешней среды (попеременное нагревание и охлаждение, увлажнение и высушивание, воздействие агрес-

сивных жидкостей и газов), которые могут быть причиной преждевременного разрушения бетона. Поэтому при проектировании состава бетона с противоморозными добавками следует проводить специальные испытания в соответствии с требованиями ГОСТ 30459–2008 [2].

Необходимо проводить также испытание на коррозионное воздействие противоморозных добавок на бетон, а для бетонов с добавками, содержащими водорастворимые соли щелочных металлов в количестве более 0,3 % от массы цемента (в перерасчете на Na_2O), следует проводить испытания на высолообразование.

Эффективность противоморозных добавок определяют по кинетике набора прочности бетона, твердеющего при отрицательной температуре.

Для определения требуемых показателей качества бетонов, твердеющих на морозе, изготавливают соответствующие бетоны и испытывают их в установленном возрасте по стандартным методикам.

Изменение прочности бетона ΔR после твердения при отрицательной температуре вычисляют по формуле, %:

$$\Delta R = \frac{R_{\text{осн}}^{28}}{R_{\text{контр}}^{28}} \cdot 100, \quad (4.4)$$

где $R_{\text{осн}}^{28}$ – прочность бетона основного состава после твердения в морозильной камере в течение 28 сут и последующего оттаивания в нормальных условиях, МПа;

$R_{\text{контр}}^{28}$ – прочность бетона контрольного состава, твердеющего в нормальных условиях в течение 28 сут, МПа.

Технология приготовления бетонной смеси с противоморозными добавками при использовании подогретых заполнителей не отличается от обычной. При работе на холодных материалах вначале в бетоносмеситель загружаются заполнители и раствор добавки рабочей концентрации, а после их перемешивания в течение 1,5...2 мин – цемент с последующим перемешиванием в течение 4...5 мин. В случае быстрого схватывания бетонной смеси и небольших объемов укладываемого бетона целесообразно предварительно готовить сухую смесь цемента и заполнителей с последующим ее затворением раствором добавки рабочей концентрации непосредственно на строительной площадке.

Выбор способов доставки бетонной смеси и предельная продолжительность ее транспортирования к месту укладки устанавливается с учетом обеспечения требуемых технологических параметров смеси к началу бетонирования. Если в процессе транспортирования невозможно обеспечить необходимое качество смеси вследствие ее расслаиваемости, то в состав бетона рекомендуется вводить воздухововлекающие добавки с корректировкой подвижности смеси.

Предельная продолжительность транспортирования бетонной смеси на пористых заполнителях вследствие возможности быстрой потери подвижности не должна превышать 45 мин.

Бетонирование массивных конструкций следует производить так, чтобы температура бетона в уложенном слое не снижалась ниже минимально допустимой, а на поверхности бетона к концу укладки была не ниже расчетной.

Выдерживание монолитных бетонных и железобетонных конструкций, не защищенных опалубкой, по окончании бетонирования во избежание потери влаги следует производить с обязательным укрытием

слоем гидроизоляционного и теплоизоляционного материала. Для этого используются полиэтиленовая пленка, прорезиненная ткань, рубероид и другие материалы. В качестве теплоизоляционных материалов следует использовать греющие маты, рулонные материалы, опилки, войлок, грунт, снег и др. При возможном понижении температуры бетона ниже расчетной конструкцию следует утеплять или обогревать до набора бетоном критической прочности.

При использовании противоморозных добавок совместно с другими способами зимнего бетонирования (термос, электрообогрев) количество противоморозных добавок должно назначаться исходя из условий обеспечения требуемых параметров бетонной смеси в период транспортирования и укладки ее в конструкции до начала эффективного ухода за уложенным бетоном и с учетом расчетных температурных условий твердения.

Распалубливание и нагружение конструкций, а также снятие гидро- и теплоизоляционных укрытий должны производиться только после испытания контрольных образцов, подтверждающих достижение бетоном требуемой прочности [13].

4.2. Гидратация цемента при отрицательных температурах

Известно, что процессы гидратации и твердения цементных композиций замедляются с понижением температуры. Отрицательные температуры практически не оказывают влияния на продукты гидратации силикатных минералов, однако они существенно влияют на размеры кристаллов и скорость их образования. Алюминийсодержащие фазы цемента при пониженных положительных и отрицательных температурах гидратируются до гексогональных гидроалюминатов кальция (C_4AH_{13} и C_4AH_{19}) и кубических C_3AH_6 .

Следует отметить, что при температурах даже ниже $-15...20\text{ }^{\circ}\text{C}$ процессы гидратации портландцемента не прекращаются, хотя и не оказывают заметного влияния на формирование структуры и рост прочности бетона.

Продолжающаяся гидратация цемента объясняется физическим состоянием воды в структуре цементного камня.

В обычных условиях вода без примесей замерзает при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако при температуре близкой к $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, вследствие продолжающейся реакции гидратации и выделения тепла, положительная температура (в зависимости от массивности конструкции) может сохраняться в течение длительного времени. Переход воды в твердое состояние, как правило, происходит при температуре ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ вследствие того, что в жидкой фазе цемента содержатся растворенные соли натрия, калия и магния, понижающие температуру ее замерзания.

Часть воды в бетоне, как, впрочем, и в других пористых материалах, даже при очень низких температурах может находиться в жидком состоянии. Это объясняется физической адсорбцией воды на поверхности твердого тела.

Силы электростатического притяжения действуют на весьма малых расстояниях от поверхности частиц. В мономолекулярном слое воды силы поверхностного притяжения огромны, вода в нем по своим свойствам приближается к твердому телу. В последующих слоях влияние этих сил ослабевает, и свойства адсорбированной воды по мере удаления от поверхности частиц приближаются к свойствам обычной воды. Из этого следует, что температура замерзания воды в порах цементного камня, различающихся по диаметрам, также будет различной. В крупных порах, в которых находится небольшое количество свободной воды, она замерзает при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. По мере уменьшения размеров пор все большая часть воды, находящаяся в них, будет адсорбирована. Следовательно, по мере уменьшения размеров пор температура замерзания воды в них будет понижаться. Однако снижение температуры замерзания воды в пористых материалах меньше, чем в отдельных капиллярах. Это, очевидно, связано с тем, что энергия водородных связей воды со льдом больше, чем с минералами цемента, и кристаллизирующийся в крупных порах лед ускоряет замерзание воды в более мелких порах.

Температура замерзания воды в цементных бетонах (без химических добавок) в основном зависит от следующих факторов.

- 1) удельной поверхности исходного материала (вяжущего) и его химико-минералогического состава;
- 2) удельной поверхности образующихся в процессе гидратации кристаллогидратов;
- 3) характера пористости (с учетом количества замкнутых и сообщающихся пор);
- 4) присутствия примесей в воде затворения.

В свежеприготовленном бетоне, содержащем весьма малое количество продуктов гидратации, пористость определяется капиллярными порами

(макропорами), имеющими радиусы более 1000 Å. В этом случае большинство воды находится в свободном состоянии, и она замерзает в зависимости от количества содержащихся в ней примесей при температуре от 0 до -2 °С.

В процессе гидратации цемента появляются тонкодисперсные кристаллогидраты с удельной поверхностью в пределах 1800000...3800000 см²/г. Основная роль в этом процессе принадлежит гидросиликатам кальция, которые, обладая наибольшей удельной поверхностью и наименьшей растворимостью, адсорбируют воду. При гидратации цементного камня качественно изменяется его пористость. Капиллярные макропоры с течением времени заполняются продуктами гидратации и постепенно трансформируются в переходные поры (от 50 до 1000 Å) и микропоры (менее 50 Å), образуются контракционные и гелевые микропоры [19]. На долю пор геля в сухом состоянии приходится около 25...28 % его объема. Температура замерзания в порах эффективным радиусом от 15 до 50 Å составляет от -60 до -30 °С соответственно. Таким образом, вода в порах геля при эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций при отрицательных температурах не замерзает.

В микропорах (микрокапиллярах) протекают фазовые превращения при гидратации цемента, особенно на ранних стадиях, а также процессы переноса воды и льдообразования при охлаждении бетона. Замерзание воды в них возможно при температуре выше -30 °С, а для наиболее крупных микрокапилляров, близких к 0,1 мкм, льдообразование начинается при температуре $-2...3$ °С. На размеры микропор можно оказать эффективное влияние введением добавок различных классов, ускоряющих гидратацию и твердение цемента. Кроме того, изменение ионного состава поровой жидкости в присутствии добавок (например, электролитов) может оказать влияние на кинетику и термодинамику льдообразования [9].

В отношении макропор цементного камня естественной влажности следует отметить, что они, очевидно, не могут быть полностью заполнены водой, поскольку в них происходит испарение влаги и капиллярный подсос воды более мелкими порами и капиллярами.

В процессе гидратации значительное количество воды из свободной переходит в физически и химически связанную. Все большее количество пор из открытых превращается в закрытые. В результате уменьшения радиуса пор часть воды в бетоне замерзает при более низкой температуре.

Рассматривая вопросы о замерзании воды в бетоне, необходимо учитывать процессы ее миграции. Этот аспект представляется весьма важным, поскольку является основополагающим при оценке факторов, приводящих к нарушению структуры бетона при его замерзании.

Охлаждение бетона начинается с его поверхности. При возникновении температурного перепада между внутренними и поверхностными слоями

бетона начинается движение воды из теплой среды в холодную. В результате происходит водонасыщение приповерхностных слоев, в которых в условиях отрицательных температур происходит увеличение фронта льдообразования. Только незначительная часть воды удерживается при этом силами адсорбции. О сжатии и обезвоживании можно судить по изменению пористости цементного раствора при замораживании. Под действием отрицательных температур увеличивается радиус капиллярных пор и уменьшается радиус микропор геля [19]. Известно, что первопричиной деструктивных процессов в бетоне при его замораживании является образование льда в порах. Однако на сегодняшний день не существует единого мнения, касающегося решения вопроса: каким образом возникающие напряжения передаются на структуру бетона. Согласно одной из гипотез [16, 23] разрушение наиболее слабых элементов структуры цементных композиций происходит вследствие локального воздействия кристаллизующегося льда на стенки пор. В соответствии с другой, наиболее распространенной гипотезой причиной разрушения бетона является воздействие гидростатического давления, возникающего во влажном бетоне вследствие замерзания воды, на стенки капилляров и пор. Это давление создается в капиллярах и порах в результате сопротивления гелевой составляющей цементного камня продавливанию через поры геля поровой жидкости, отжимаемому ладом.

Ряд авторов [19] отмечают, что разрушение бетона в насыщенном водой состоянии при замораживании и оттаивании наступит только тогда, когда все резервные поры будут заполнены водой или образовавшимся при ее замерзании льдом. Однако воздушные поры, образующиеся вследствие химической контракции, становятся резервными только при условии, если они сообщаются с другими им подобными порами и капиллярами, а также внешней средой, только через поры меньшего размера, т.е. поры геля. Поскольку свободное движение воды по капиллярам возможно лишь в сторону капилляров с более отрицательным капиллярным потенциалом, равным

$$\Psi_{\text{кп}} = \frac{2\sigma_{1/2}}{\rho_{\text{ж}}r}, \quad (4.5)$$

где $\sigma_{1/2}$ — коэффициент поверхностного натяжения;

$\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости;

r — радиус мениска,

то такие резервные поры не могут заполняться водой при погружении бетона в воду и путем капиллярного подсоса [34].

Таким образом, локальные деструктивные процессы при замораживании влажного бетона могут происходить не только в поверхностных наиболее водонасыщенных слоях, но и внутри цементной матрицы вследствие образования в наиболее крупных капиллярах и порах ледяных включений.

Анализ литературы показал, что наиболее благоприятные условия для миграции воды создаются при охлаждении влажного бетона. При быстром охлаждении вода в структуре цементного камня замерзает в виде мелких кристаллов, равномерно распределенных по материалу. При медленном охлаждении бетона наибольшему разрушению подвергаются поверхностные слои. Здесь хотелось бы упомянуть об одном из уникальных свойств льда: кристаллизуясь, лед не допускает в свою структуру каких-либо других молекул, кроме молекул воды. При замерзании воды воздух, растворенный в ней, будет постоянно выталкиваться кристаллизующимся льдом, и накапливаться на границе льда и замерзающей воды. Если вода замерзает медленно, то количество выталкиваемого воздуха невелико, и оно постоянно снижается за счет диффузии. При высоких скоростях замерзания выталкивание идет быстрее диффузии и на границе растущего льда формируется слой с повышенным содержанием воздуха. Воздух растворяется в воде, но не может внедриться в кристаллическую решетку, что и является причиной образования воздушных пузырьков во льду. При быстром замораживании бетона кристаллы льда, содержащие мельчайшие пузырьки воздуха в своем объеме, будут более «дефектными», чем кристаллы льда, образующиеся при медленном охлаждении бетона (в этом случае растворенный воздух будет выталкиваться к поверхности и кристаллы льда будут более прочными). С другой стороны, при медленном охлаждении бетона ледяные включения будут находиться в окружении тонкой прослойки воздушных пузырьков вблизи поверхности кристаллов, что, в свою очередь, может оказать положительное влияние на структуру цементной матрицы как демпфирующие элементы, смягчающие давление, возникающее от кристаллизующегося в порах и капиллярах льда.

Рассматривая процессы гидратации и твердения цементных композиций при отрицательных температурах, следует отметить, что в литературе имеются сведения о том, что после замораживания цементного теста, раствора или бетона в «раннем» возрасте при твердении в последующем при положительных температурах они приобретают даже более высокую прочность, чем образцы, твердеющие с самого начала в нормальных условиях [20]. В основном это отмечается для составов тощих растворов и низкомарочных бетонов. Жирные растворы (Ц/П менее 1:4) и керамзитобетон марки 50 и выше снижают прочность после раннего замораживания. Авторы [19] объясняют повышение прочности так же как и ее понижение вследствие раннего замораживания, структурными изменениями и влиянием фактического водоцементного отношения. Структурные изменения, действующие, как правило, отрицательно, тем не менее будут проявляться в меньшей степени в тощих растворах и бетонах, характеризующихся повышенным воздухововлечением. Очевидно, что еще меньшее отрицательное влияние льда на сформировавшуюся в раннем возрасте структуру цементных композиций будет оказывать быстрое замораживание бетона.

Снижение водоцементного отношения по сравнению с первоначальным, а следовательно, и повышение прочности легкого бетона авторы [19] объясняют отсосом воды пористым заполнителем в начальный период и отдачей ее при последующем твердении, а также миграцией воды при охлаждении. Таким образом, прочность бетона, подвергнувшегося раннему замораживанию, повышается в тех случаях, когда положительное влияние уменьшенного В/Ц превосходит структурные изменения.

В целом, как показывает практика, процессы гидратации и твердения цементного камня замедляются по мере охлаждения вследствие уменьшения количества воды и снижения скорости химических реакций. Локальная гидратация, продолжающаяся при отрицательных температурах вблизи гелевых оболочек, в микропорах и микрокапиллярах. очевидно, происходит с гораздо меньшей скоростью, и положительное влияние ее на формирование структуры бетона не может противостоять деструктивным процессам, вызываемым кристаллизацией, особенно в макропорах, крупных включений льда.

4.3. Механизм действия противоморозных добавок

Касаясь вопроса применения веществ в качестве противоморозных добавок в бетон, следует отметить, что известно достаточное количество органических и неорганических веществ, снижающих температуру замерзания воды. Однако это не является достаточным условием применения их в качестве добавок в бетон. Анализируя кинетику нарастания прочности бетона с различными добавками при отрицательных температурах, авторы [19] отмечают, что, например, хлорное железо и нитрат кальция, хотя и создают жидкую незамерзающую фазу, практически не ускоряют твердение бетона даже при небольшой ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) отрицательной температуре. Температуры замерзания водных растворов некоторых неорганических соединений представлены в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4 . 2

Температура замерзания водных растворов
некоторых неорганических соединений [8]

NaCl		KCl		Na ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃	
Концентрация, %	Температура замерзания, °C	Концентрация, %	Температура замерзания, °C	Концентрация, %	Температура замерзания, °C	Концентрация, %	Температура замерзания, °C
5	-3,1	5	-2,4	5,8	-2,1	5	-1,7
10	-6,7	10	-4,9	—	—	10	-3,6
15	-11,0	15	-7,6	—	—	15	-5,9
20	-16,5	19,7	-10,6	—	—	20	-8,9
23,3	-21,2	—	—	—	—	40,8	-36,5

При введении в жидкую фазу твердых систем химических соединений можно не только эффективно воздействовать на структуру воды, но и в определенном смысле управлять процессами гидратации. Однако в цементных системах следует учитывать и тот факт, что при затворении водой начальным актом является адсорбция поверхностью частиц цемента молекул воды и ионов, находящихся в ней. Вместе с тем параллельно протекают процессы растворения, поверхностной гидратации и образования зародышей кристаллизации.

Структура связанной воды отличается от структуры воды в свободном состоянии, в котором молекулы взаимодействуют только друг с другом. При наличии адсорбирующих поверхностей ближайшие к ней молекулы воды испытывают влияние ее активных центров, что приводит к искажению структуры воды и ориентации ее молекул относительно активных адсорбционных центров.

Структура воды зависит от свойств и количества растворенных веществ. Если в воде протекают какие-либо реакции, то изменяется степень упорядоченности воды, которая зависит от концентрации реагирующих веществ. Изменение структуры воды вследствие воздействия температуры, давления, природы и концентрации растворенных ионов, а также внешних полей отражается на ее растворяющей способности [14, 28].

Растворяющая способность воды в первую очередь зависит от температуры. При понижении температуры увеличивается количество молекул, связанных водородными связями, и величина диэлектрической постоянной системы. При повышении температуры водородные связи разрываются и искажаются, диэлектрическая проницаемость уменьшается, а вместе с ней снижается способность воды удерживать ионы в гидратированном состоянии.

Однако зависимость между растворимостью тех или иных ионных веществ и температурой раствора является неодинаковой. Так, растворимость сульфатов и карбонатов при повышении температуры вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться и при 250...300 °С в несколько раз меньше чем при 25 °С. Хлориды растворяются лучше при более высоких температурах, а фосфаты наоборот. Растворимость большинства химических соединений, в том числе и природных минералов при повышении температуры проходит через максимум или через минимум или носит колебательный характер. При повышении температуры наряду с разрывом водородных связей и уменьшением диэлектрической проницаемости воды происходит интенсификация теплового движения молекул, благодаря чему облегчается распад кристаллической решетки растворенного вещества, поэтому растворимость увеличивается.

В цементных системах, насыщенных множеством различающихся по своей электронной структуре ионов, и особенно в присутствии химических добавок, эти процессы ещё более осложняются. Вводя то или иное химиче-

ское соединение в цементную суспензию, нельзя однозначно говорить о его влиянии на какой-либо отдельно взятый процесс, например растворение, поскольку катионы и анионы добавок, гидратируясь в растворе, влияют на изменение не только подвижности молекул воды, но и зарядового состояния поверхности адсорбента, тем самым изменяют коллоидно-химические свойства системы и характер кристаллизационных процессов.

Заметным противоморозным действием будут обладать химические соединения, которые не только снижают температуру замерзания жидкой фазы, но также способствуют ускорению образования тонкодисперсной кристаллической фазы при гидратации цемента. При этом следует учитывать снижение или увеличение вязкости воды вследствие изменения подвижности молекул воды вблизи катионов и анионов добавок, связанное с их электронным строением. Например, присутствие в поровой жидкости бетона повышенной концентрации ионов, обладающих отрицательной гидратацией, эквивалентно повышению температуры.

Весьма сложно говорить и характере влияния тех или иных ионов, вводимых в цементные системы в качестве добавок, на изменение структуры воды, поскольку поверхность цементных минералов заряжена неоднородно и влияние ее на поляризацию молекул воды и аквакомплексов также проявляется неоднозначно, однако те ионы, которые разупорядочивают структуру воды, предпочтительно вводить в систему в составе противоморозных добавок. К таким ионам относятся, например, ионы Cl^{1-} , NO_3^{2-} и K^{1+} . Возможно, именно этим объясняется применение в технологии зимнего бетонирования хлористых солей, поташа, нитритов и нитратов кальция и натрия в отличие от Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2CO_3 и др.

Оценивая влияние добавок на формирование структуры бетона, твердеющего при низких положительных и отрицательных температурах, следует учитывать влияние их катионов и анионов в первую очередь на процессы структурообразования основных носителей прочности цементных композиций – силикатных фаз.

Адсорбированные катионы и анионы добавок оказывают индукционное влияние на связи Si–O и O–Ca–O в структуре островных ортосиликатов (C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$), вследствие чего поверхность частиц становится более химически и энергетически неоднородной. Образование поверхностных химических соединений приводит к уменьшению кратности связей, их ослаблению и разрыву.

Большее влияние, очевидно, будут оказывать катионы и анионы, обладающие сильным полем, и разупорядочивающие структуры окружающих молекул воды. Адсорбированные ионы увеличивают концентрацию кислотных и основных центров, поэтому реакция диссоциации молекул воды на кислотных центрах становится более интенсивной.

Учитывая неустойчивую структуру кремнекислородных мотивов, возможность миграции атомов кремния в соседние тетраэдрические пустоты и возможность «приспосабливания» кремнекислородных радикалов к основному мотиву кристаллической структуры, можно сделать предположение, что кремнекислородные радикалы предрасположены к захвату катионов и анионов при гидратации, с образованием слоистых и ленточных гидросиликатов сложного состава. Очевидно, что одной из причин повышения степени закристаллизованности и прочности мономинеральных вяжущих веществ и цементов с добавками-ускорителями является то, что в присутствии насыщенных растворов происходит формирование гидросиликатов кальция с более плотной упаковкой, заполнением тетраэдрических пустот и слоев катионами Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д. и молекулами воды.

Известно, что кинетика образования первичных кристаллов льда описывается известным уравнением Фольмера.

Присутствие в системе инородных ионов изменяет условия образования льда, поскольку для образования его зародышей необходимо, чтобы в определенном объеме не содержалось ионов, нарушающих структуру льда. Здесь следует заметить, что кристаллы льда практически не допускают внутрь себя каких-либо других молекул, кроме молекул воды. Причина подобного поведения заключается в особенностях структуры льда, которая создается ни на что другое не похожими молекулами воды, соединенными между собой водородными связями. Поэтому, естественно, что количество примеси, которую можно внести в такую структуру, не нарушив порядка в окружающей области, должно быть невелико. Известны лишь три вещества, которые можно внедрить в качестве примеси в кристаллическую решетку льда, – это фтор, аммиак и хлор.

Говоря о введении примеси в кристаллическую решетку, имеется в виду замещение этой примесью молекул воды в узлах кристаллической решетки или внедрение ее в межузловые промежутки. При образовании кристаллов льда в сложных цементных системах, насыщенных множеством ионов и микрочастиц, мы имеем дело не только со смесью льда с этими примесями, но и с мельчайшими пузырьками воздуха. При этом монокристаллы льда в таких смесях представляют собой чистейший лед.

При увеличении концентрации примесей (например добавок – электролитов) в воде требуется увеличить переохлаждение раствора, чтобы обеспечить возможность протекания энергетически затруднительного процесса выкристаллизовывания льда. При последующем росте кристаллов льда ионы и молекулы, содержащиеся в воде, оттесняются (выталкиваются) фронтом растущих кристаллов льда. В результате роста кристаллов льда в тонких прослойках между ними, по мнению авторов [9], оказывается более концентрированный раствор, а сам лед характеризуется чешуйчатым строением и пониженными механическими свойствами. В отношении ор-

ганических поверхностноактивных веществ, способных адсорбироваться на растущих высокодисперсных кристаллах льда, отмечается, что, будучи прослойками между растущими кристаллами, эти вещества модифицируют их, изменяя габитус, анизометрию и размеры, и снижают их прочность [9]. Однако в этих случаях, очевидно, происходит образование смеси кристаллизующегося льда и примесей, поскольку выталкивание частиц фронтом замерзания вызвано тем, что под частицами происходит постоянный рост льда. Механизм затекания воды в зазоры между частицами и льдом и ее превращения в лед остается невыясненным. При рассмотрении вопросов кристаллизации льда в присутствии примесей особое внимание необходимо уделять скорости охлаждения системы, поскольку выталкивание частиц происходит в большинстве случаев лишь при медленном охлаждении. При быстром охлаждении частицы могут захватываться кристаллизующимся льдом.

При анализе процессов кристаллизации льда в пористой структуре цементного камня следует учитывать тот факт, что под влиянием поля стенок пор часть воды (хотя и незначительная) при понижении температуры вообще не претерпевает фазовых превращений. Следовательно, одной из основных задач при назначении противоморозных добавок должно являться обеспечение оптимальной микропористой структуры цементного камня. Созданию таких условий в большей степени способствуют добавки-электролиты, вводимые индивидуально или совместно с воздухоовлекающими. Исследование, проведенное в работе [9], убедительно свидетельствует об уменьшении объема макропор и увеличении количества микропор с увеличением концентраций добавок. Отмеченное при введении добавок электролитов увеличение объема пор радиусом менее 10 нм обусловлено появлением значительного количества субмикроструктурной массы геля вследствие интенсификации электролитами гидратации силикатных фаз цемента. Однако говорить о создании незамерзающей жидкой фазы при гидратации цемента при отрицательных температурах возможно только при значительных концентрациях растворенных веществ, поэтому противоморозные добавки, вводимые в количестве от 3 до 15 %, создают наиболее благоприятные условия твердения, хотя определенная часть их в процессе гидратации связывается в труднорастворимые соединения и адсорбируется на частицах твердой фазы.

Введение добавок-электролитов, которые содержатся в значительном количестве в порах цементного камня, целесообразно еще и потому, что они уменьшают коэффициент объемного расширения воды [11]. Растворенные вещества значительно уменьшают коэффициент объемного расширения и тем сильнее, чем выше их концентрация. При этом точки начала кристаллизации льда смещаются в область все более низких температур. Сильные электролиты в этом случае, очевидно, будут более эффективны-

ми, поскольку они поставляют в раствор ионы и, как следует из закона Рауля, сильнее, чем неэлектролиты, понижают температуру замерзания льда [9].

Ратинов В.Б. отмечает [9], что преимущество электролитов перед органическими добавками поверхностно-активных веществ заключается в том, что концентрация последних в поровой жидкости меньше, чем инактивных электролитов. Это объясняется не только тем, что их обычно назначают в меньших дозах (обычно 0,3...0,5 %), чем электролиты, а главным образом тем, что ПАВ адсорбируются на частицах и стенках пор и их фактическая концентрация в поровой жидкости меньше исходной.

Негативным фактором использования добавок ПАВ является отмечаемое некоторыми авторами их отрицательное влияние на структуру кристаллизующихся гидросиликатов кальция.

Крупные молекулы большинства ПАВ и суперпластификаторов (СП), имеющих по длине несколько активных функциональных групп, атомов и бензольных ядер, адсорбируются сразу на нескольких атомах поверхности цементных частиц.

Попав в структуру вяжущего после схватывания, молекулы ПАВ и СП, адсорбируясь на волокнах, иглах и пластинках микроструктуры в отличие от добавок электролитов не упрочняют ее, а в целом снижают прочность. Однако эти добавки, смачивая поверхность цементных частиц, изменяют ее зарядовое состояние и улучшают реологические свойства цементных и минеральных систем.

Добавки электролитов, традиционно используемые в качестве противоморозных, влияют на два основных процесса:

- 1) снижают температуру замерзания жидкой фазы;
- 2) активно участвуют (особенно при повышенных дозировках) в процессах формирования структуры цементного камня.

Создание микрокапиллярной структуры бетона на раннем этапе его твердения вызывает дополнительное понижение температуры замерзания поровой жидкости в результате понижения давления пара в порах с радиусом менее 10^{-7} м за счет кельвиновского эффекта [9]. При гидратации цемента в присутствии добавок электролитов часть их согласно многочисленным исследованиям связывается в труднорастворимые двойные и тройные соли-гидраты и оксисоли, следствием чего является снижение их концентрации в поровой жидкости. В то же время часть воды затверения переходит в образующиеся кристаллогидраты, повышая тем самым концентрацию растворенных в жидкой фазе добавок. Очевидно, что эти два процесса, протекающие в гидратирующемся цементном камне, в различной степени влияют на количество образующегося льда, а следовательно, на скорость деструктивных явлений. Следует обратить внимание на то, что учет всех факторов чрезвычайно сложен, однако одним из важнейших фак-

торов при назначении вида и количества противоморозных добавок является химико-минералогический состав цемента. На сегодняшний день практически отсутствуют зависимости, позволяющие в достаточной степени прогнозировать поведение (нарастание прочности) цементного камня в присутствии определенного количества и вида добавок, поскольку процесс формирования структуры полиминерального вяжущего цемента является результатом образования кристаллического каркаса из гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, а также двойных и тройных солей-гидратов, различающихся не только своим химическим составом и структурой, но и растворимостью и скоростью кристаллизации. Поэтому присутствие в системе даже малого количества каких-либо добавок может существенно изменить ионетику кристаллизации и фазовый состав продуктов гидратации.

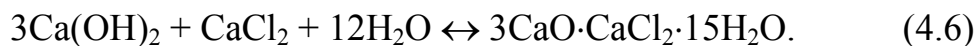
Скорость гидратации цемента в присутствии противоморозных добавок определяется как их видом, так и количеством. Решающими факторами, определяющими скорость набора прочности бетона при отрицательных температурах, являются водоцементное отношение химико-минералогический состав вяжущего, тонкость помола цемента, температурные условия твердения и время предварительной выдержки.

В целом структура цементного камня и бетона с противоморозными добавками обладает большей степенью закристаллизованности, а следовательно, более прочна, морозоустойчива и обладает меньшей водопроницаемостью.

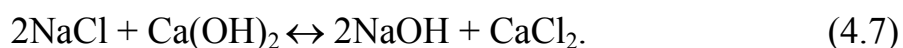
4.4. Влияние противоморозных добавок на формирование структуры цементных композиций

В течение длительного периода в качестве противоморозных добавок применялись индивидуальные добавки – хлористый натрий или кальций (или их смеси), нитрит натрия, поташ, а также комплексные смеси нитрит-нитрат кальция (ННК), нитрит – нитрат – хлорид кальция (ННХК), смесь ННХК и мочевины (ННХКМ) и т.д. В последнее время в практике зимнего бетонирования широкое применение получили комплексные противоморозные добавки на основе нитрита натрия, нитрата кальция, ацетатов и формиатов кальция и натрия. В некоторых современных противоморозных добавках в качестве активаторов твердения применяются роданиды и тиосульфаты натрия. Исследуя гидратацию клинкерных минералов и цемента в растворах хлористых солей, авторы [19] отмечают, что при гидратации C_3S в водных растворах хлористого кальция или натрия образуются гидросиликаты кальция и гидроокись кальция. Гидросиликаты имеют достаточно высокую основность и по имеющимся данным в течение двух лет не переходят в низкоосновные. При гидратации C_3S в комбинированном растворе хлористых солей с преимущественным содержанием $CaCl_2$ концен-

трация CaO в жидкой фазе составляет 1090 кг/м³, несмотря на значительное ее содержание в твердой фазе. В растворе хлористого натрия концентрация CaO наоборот значительно возрастает. При гидратации трехкальциевого силиката в водных растворах хлористого кальция гидроксид кальция реагирует с CaCl₂ с образованием трехосновного оксихлорида кальция



В растворах хлористого натрия и в комбинированных растворах (CaCl₂+NaCl) при гидратации C₃S также образуется оксихлорид кальция, но значительно медленнее, чем в присутствии CaCl₂. Это связано с тем, что в растворах NaCl образование оксихлорида кальция возможно только после появления хлористого кальция



Реакцию (4.7) авторы [19] рассматривают как первый этап реакции (4.6), т.е. образование оксихлорида кальция в присутствии NaCl идет по реакции

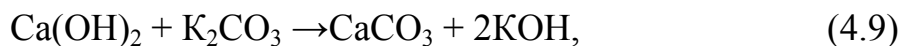


Аналогичным образом оксихлорид кальция образуется, очевидно, и в растворе хлористого калия. Считается, что благоприятными условиями для образования и существования триоксихлорида кальция является отрицательная температура, однако он не является стабильным соединением и с течением времени вследствие гидролиза и карбонизации разлагается на мелкозернистые кристаллы гидроокиси кальция и кальцита.

Для системы Ca(OH)₂ – CaCl₂ – H₂O кроме высокоосновной формы оксихлорида кальция возможно образование низкоосновной формы CaO·CaCl₂·nH₂O. Высокоосновная форма гидроксихлорида кальция кристаллизуется в виде игл и призм в ромбической сингонии [24].

Алюминатные фазы цемента в растворах хлористых солей образуют гидроралюминат кальция низхлоридной формы 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O (ГХАК-1) [34] и гидроралюминат кальция треххлоридной формы 3CaO·Al₂O₃·3CaCl₂·nH₂O (ГХАК-3). По данным [21], ГХАК-1 образуется как из разбавленных растворов, содержащих гидроксид, алюминаты и хлорид кальция, так и из трехкальциевого алюмината и других алюминийсодержащих минералов портландцементного клинкера и растворов хлорида кальция, вплоть до 4,5N концентрации. Более медленно и в небольших количествах гидроралюминат кальция образуется при взаимодействии алюминатов кальция с хлоридами калия и натрия, при избытке гидроксида кальция в растворе. Следует отметить, что в присутствии гипса, обязательного компонента портландцемента, при гидратации алюминатных фаз гидроралюминаты кальция образуются только после полного связывания

гипса в наиболее труднорастворимый и термодинамически устойчивый гидросульфоалюминат кальция, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$. При гидратации C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в присутствии поташа образуется гидросиликат CSH (II) переходящий со временем в CSH (I). Кроме того, в результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с K_2CO_3 образуются карбонаты кальция, кальцит и арагонит – при положительной температуре и гидрокарбонат кальция при отрицательной температуре по уравнениям [19]:



Гидрокарбонат кальция устойчив при отрицательных температурах, но при ее повышении до положительной это соединение разлагается с образованием тонкозернистой массы кальцита. C_3A и C_4AF в растворах с добавкой поташа гидратируются с образованием гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot(10\text{...}12)\text{H}_2\text{O}$ [30]. Это соединение возникает независимо от температурных условия твердения. При гидратации алюминатных фаз цемента в присутствии гипса образующийся гидросульфоалюминат кальция вследствие большей растворимости, чем гидрокарбоалюминат кальция может разрушаться в растворе поташа.

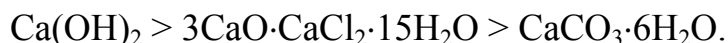
В литературе встречаются сведения о том, что при гидратации цемента с некоторыми тонкомолотыми минеральными добавками (песок, трепел, шлак и т.д.) в растворах поташа возможно образование нерастворимых алюмосиликатов калия ($x\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$).

При гидратации цемента в присутствии нитрита натрия образуются гидросиликаты кальция CSH (II), гидросульфоалюминаты и гидроалюминаты кальция, а также гидронитриалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [19].

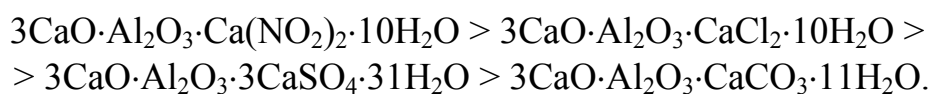
В присутствии нитрата кальция возможно образование гидронитроалюмината кальция низконитратной формы (ГНАК-1) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [24]. Как при положительных, так и при отрицательных температурах в цементных системах возможно образование гидронитроалюмината кальция трехнитратной формы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot(16\text{...}18)\text{H}_2\text{O}$ (ГНАК-3).

Рассматривая процессы гидратации цемента в присутствии хлористых и азотнокислотных смесей, авторы [24] отмечают, что выкристаллизовывание гидрохлоралюмината кальция при введении в бетонную смесь поваренной соли или гидронитриалюмината кальция при введении нитрита натрия протекает медленнее, чем кристаллизация аналогичных солей при добавлении соответствующих солей кальция. Кроме того, присутствие одноименных гидроксильных ионов (вследствие образования NaOH) снижает скорость гидратации и гидролиза алита, а значит, существенно уменьшает выход конечных продуктов. При незначительных дозировках добавок, содержащих ионы натрия или калия. Следует учитывать также, что в реакци-

ях образования двойных солей-гидратов катионы добавок не участвуют, и их концентрация в поровой жидкости постоянна, поэтому и экранирующая способность новообразований будет отличной от таковой при использовании солей, содержащих ионы кальция. В целом, по мнению авторов [19], при гидратации силикатных фаз в присутствии противоморозных добавок образуются продукты, растворимость которых изменяется в следующем порядке:



Алюминий содержащие минералы цемента в растворах солей и в присутствии гипса образуют комплексные соединения, растворимость которых изменяется в последовательности:



Однако, как показывает практика, в большинстве случаев в производстве бетонных работ в зимнее время используются комплексные добавки, которые, обладая полифункциональностью действия при рационально подобранных дозировках с учетом химико-минералогического состава цемента и технологических факторов, могут существенно повышать какой-либо эффект, предельно достигаемый при использовании однокомпонентных смесей. Кроме того, применение комплексных добавок в некоторых случаях позволяет снизить или исключить побочное действие одного из компонентов. Например, при использовании комплексных добавок на основе пластифицирующих и противоморозных (электролитов) последние (особенно при повышенных дозировках) позволяют значительно снижать замедляющий эффект поверхностно-активных веществ.

С положительной стороны зарекомендовали себя известные комплексные противоморозные добавки на основе нитрит-нитрата кальция (НИК) и нитрит-нитрат-хлорида кальция (ННХК). Исследованиями [9] установлено, что смеси ННК и ННХК с мочевиной (ННКМ и ННХКМ) являются более эффективными противоморозными добавками. Комбинируя гидрофилизирующие ПАВ и электролиты и изменяя их содержание в смеси, можно успешно использовать подобные добавки не только при зимнем бетонировании, но также для бетонов, твердеющих в нормальных условиях и при тепловлажностной обработке.

При использовании подобных комплексных добавок, в том числе и смесей электролитов и суперпластификаторов, в ряде случаев удается снизить количество последнего вследствие усиления пластифицирующего действия комплексной добавки в отличие от пластификаторов, используемых индивидуально. Известно положительное действие лигносульфатов или некоторых других гидрофилизирующих ПАВ в смеси с поташом, особенно если его применяют как противоморозную добавку в больших дозах.

Поскольку поташ существенно ускоряет схватывание цемента, способствуя возникновению значительных внутренних напряжений и ухудшая структуру бетона, ПАВ выступают не только как пластификаторы, но также и как замедлители схватывания.

Анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что при введении в бетонную смесь комплексных добавок (например, смесей электролитов) обменные реакции, а также процессы образования солей-гидратов протекают, как правило, параллельно, хотя и с различными скоростями. В случае параллельных реакций отношения скоростей образования двойных солей-гидратов зависят не от концентрации в жидкой фазе алюминатных составляющих цемента, а в основном от значения констант скоростей реакций и концентрации электролитов. Например, константы скоростей реакций образования некоторых двойных солей (например, ГХАК-1 при использовании CaCl_2 или NaCl) при введении их в составе комплексной добавки или индивидуально различаются незначительно. Константы скоростей образования гидронитро- и гидронитриалюминатов кальция вообще не зависят от того, в каком виде, комплексно или индивидуально, вводились эти добавки. Однако эти утверждения справедливы, очевидно, лишь в том случае, когда скорость поступления в жидкую фазу алюминатных ионов превышает скорость их связывания в комплексные соли-гидраты, а это в свою очередь определяется химико-минералогическим составом цемента и скоростью растворения алюминатных фаз. Немаловажную роль при этом играет количество гипса в составе цемента. Установлено, что в присутствии гипса скорости образования гидрохлор-, гидронитро- и гидронитриалюмината кальция уменьшаются и в большей степени в случае использования добавок в комплексе [24].

4.5. Твердение цементных материалов с противоморозными добавками

Анализ закономерностей твердения цементных материалов в условиях отрицательных температур и механизмов действия ускоряющих, противоморозных и комплексных добавок в сочетании с микронаполнителями позволяет обеспечивать безобогревное твердение цементных растворов и бетонов на морозе.

Введение противоморозных добавок является наиболее простым из технологических приемов, позволяющих обеспечить твердение растворов и бетонов в условиях отрицательных температур.

Противоморозные добавки можно условно разделить на 2 группы.

1. Вещества, понижающие температуру замерзания жидкой фазы цементных систем и являющиеся ускорителями или замедлителями схватывания и твердения цемента. К ним относятся сильные электролиты (нитрит

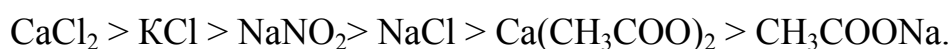
натрия и хлорид натрия), слабые электролиты, а также неэлектролиты, вещества органического происхождения. Например, многоатомные спирты и карбамид [24].

2. Добавки, способствующие сильному ускорению процессов схватывания и твердения цементных систем и обладающие хорошими антифризными свойствами. К ним относятся добавки на основе хлорида кальция и натрия, поташ, смеси нитрата и нитрита кальция с хлоридом кальция и мочевиной и некоторые другие.

В отдельных случаях могут использоваться вещества со слабыми антифризными свойствами, но относящиеся к сильным ускорителям схватывания и твердения, одновременно вызывающие сильное тепловыделение на ранней стадии твердения цементных растворов. К таким добавкам относятся, например, сульфаты трехвалентного железа и алюминия

В ходе производства строительных работ при отрицательных температурах важным технологическим фактором является кинетика формирования начальной структурной прочности растворов и бетонов.

Анализ кинетики начального структурообразования цементно-песчаных растворов при температуре до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с добавками некоторых электролитов в количестве 7...10 % от массы цемента свидетельствует о том, что по характеру влияния на интенсивность формирования начальной структуры цементных систем их можно расположить в последовательности:



Исследования, выполненные на нескольких рядовых цементах, показали, что характер влияния добавок в целом аналогичен, и в большинстве случаев добавки на основе хлорида кальция значительно сокращают схватывание и ухудшают технологические параметры растворных смесей. Предпочтительными с этой точки зрения являются добавки, содержащие NaCl, KCl и NaNO₂.

Влияние противоморозных добавок на раннее структурообразование цементных композиций при отрицательных температурах необходимо оценивать с учетом параллельно протекающих процессов, формирования собственной структуры цементных материалов и процессов льдообразования, каждый из которых может стать определяющим в зависимости от температурных условий твердения. Например, при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже формирование собственной структуры цементных композиций практически прекращается, и процессы льдообразования, даже при повышенных дозировках добавок, становятся определяющими.

Противоморозные добавки на основе хлорида кальция в целом способствуют быстрой потере подвижности растворных и бетонных смесей. Противоморозные смеси, содержащие хлорид натрия, по сравнению с другими являются более предпочтительными по следующим причинам.

Во-первых, они в большей степени, чем другие добавки, понижают температуру замерзания растворов (ΔT_3), поскольку NaCl является низкомолекулярным соединением и, следовательно, при равном процентом содержании в смеси обеспечивает достаточно высокую моляльность раствора. Кроме того, хлорид натрия, как соль сильного основания и сильной кислоты, не подвергается гидролизу, и, следовательно, изотонический коэффициент при расчете величины понижения температуры замерзания (ΔT_3) можно принимать близким к двум.

Отсутствие точных данных о характере химического поведения ионов (NO_2 , NO) в растворах затрудняет определение величины понижения температуры замерзания растворов. При использовании добавок на основе хлорида натрия в цементных растворах в зимнее время образующийся в поровой жидкости в результате обменной реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидроксид натрия также обеспечивает сохранение жидкой фазы цементных композиций.

Во-вторых, добавки на основе хлорида натрия в отличие от хлоридов кальция и калия обеспечивают в течение достаточно длительного времени высокие технологические свойства растворов и бетонов, твердеющих при отрицательных температурах, что является весьма важным фактором при транспортировании и укладке раствора (бетона).

В-третьих, составы продуктов гидратации алюминатных и силикатных минералов цемента с добавками хлористых солей в большей степени отличаются количественными, а не качественными показателями, поэтому добавки на основе хлорида натрия принципиально не изменяют фазового состава гидратированного цементного камня.

Негативным фактором применения добавок, содержащих хлорид натрия, является увеличение щелочности жидкой фазы, возможность высокообразования и активации коррозии стали.

При использовании комплексных добавок следует учитывать, что в большинстве случаев их ускоряющее действие может оказаться значительно меньше, чем это можно было бы ожидать, исходя из принципа аддитивности. Применение добавок, содержащих хлорид натрия в составе комплексных противоморозных смесей, в том числе и совместно с добавками на основе хлорида кальция, становится целесообразным еще и вследствие того, что хлорид натрия на том раннем этапе гидратации вяжущего, когда лимитирующей является стадия кристаллизации новой фазы, может ослабить ускоряющее влияние хлорида кальция, действие которого связано с увеличением скорости возникновения зародышей кристаллизации [24].

В отношении влияния того или иного компонента комплексной добавки (на основе электролитов) на формирование двойных или основных солей-гидратов достаточно сложно дать однозначный ответ, поскольку эти процессы определяются значениями концентраций добавок и констант скоростей образования солей в сложной системе. От этих факторов зависит

характер влияния на кристаллизационные процессы всех составляющих комплексных добавок.

Из анализа аналитических зависимостей, полученных в [24], следует, что, хотя общая скорость превращения алюминий содержащих фаз цемента при введении комплексных добавок увеличивается, аналитическое решение для данного случая затруднительно, так как не удастся количественно учесть ускоряющее влияние одних составляющих комплексной добавки на кинетику взаимодействия с C_3A и C_4AF других ее составляющих.

Одной из причин различной скорости льдообразования в присутствии хлористых солей может являться различная скорость связывания хлоридов в комплексные соли-гидраты.

Результаты исследований [9] свидетельствуют о том, что при низкой температуре основное количество противоморозных добавок связывается в двойные соли, а также гидроксосоли за первые 3...7 сут твердения, а через 14 сут эти реакции почти полностью завершаются, в то время как процесс гидратации силикатных составляющих цемента продолжается в течение длительного периода.

Рассматривая процессы структурообразования алюминатных фаз цемента в присутствии противоморозных добавок, следует отметить, что в составах с добавками, содержащими катионы магния, натрия или калия, количество образующихся двойных солей значительно меньше, чем в присутствии добавок, содержащих ионы кальция. Например, гидрохлоралюминат кальция (ГХАК-1) низкохлоридной формы ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) более медленно и в меньшем количестве образуется в составах с добавками хлоридов натрия и калия, чем в присутствии хлорида кальция.

В работе [29] показано, что механизм активирующего действия ускоряющих добавок на раннее структурообразование цементных систем определяется главным образом влиянием электролитов и органических веществ на образование и стабилизацию гидроалюминатов кальция на раннем этапе гидратации и изменением соотношения между гидратами AFm -фазы и C_3AH_6 . С увеличением дозировок добавок стабилизирующее влияние возрастает.

Одной из причин существенного различия скоростей образования гидроалюминатов кальция и двойных солей-гидратов в присутствии добавок является специфика поведения, как катионов, так и анионов в водных растворах, обусловленная их различным электронным строением и размерами и, как следствие, различным влиянием на поляризацию воды и изменение ее свойств, в том числе и в структуре гидратов.

Одним из основных критериев полдержания воды в переохлажденном состоянии в капиллярно-пористой структуре цементной матрицы является степень ее связанности, которая может быть повышена введением добавок электролитов, изменяющих структуру воды, вследствие поляризационного

влияния катионов и анионов при сольватации и уменьшения размеров микрокапилляров, вследствие активации процессов гидратации и смещения показателя пористости формирующейся структуры цементного камня в область пор геля и микропор.

С точки зрения создания более оптимальных условий гидратации цемента при отрицательных температурах необходимо, чтобы в состав компонентов противоморозных добавок входили вещества, активно не участвующие в процессах формирования начальной структуры (но и не замедляющие их) и способствующие понижению температуры замерзания жидкой фазы.

При разработке комплексных противоморозных добавок наиболее перспективными будут являться те электролиты, которые, во-первых, оказывают сильное поляризующее влияние на молекулы воды, увеличивая ее вязкость, а во-вторых, не способствуют быстрому схватыванию смесей. К подобным добавкам могут быть отнесены солевые растворы на основе хлоридов натрия, калия или магния. Положительным фактором при использовании подобных растворов в качестве противоморозных добавок является то, что в их присутствии образование гидрохлоралюминатов кальция происходит с меньшей скоростью, чем в присутствии добавок на основе хлорида кальция и, следовательно, сохраняясь в поровой жидкости раствора (бетона), они не только понижают температуру замерзания воды, но одновременно снижают и температурный коэффициент расширения льда, уменьшая опасность морозного расширения цементного камня.

Анализ механизмов действия добавок электролитов, фазового состава, кинетики твердения и прочности клинкерных минералов и цементных систем позволяет направленно воздействовать и в определенном смысле управлять процессами структурообразования цементных материалов, твердеющих при отрицательных температурах. Для обеспечения формирования структуры цементного камня с минимальной пористостью и высокой прочностью необходимо обеспечить оптимальное соотношение кристаллической и слабозакристаллизованной гелеобразной фаз в твердеющей структуре. Применение добавок на основе хлористого кальция в этом отношении не всегда оказывается целесообразным.

Во-первых, в присутствии хлорида кальция резко повышается прочность и степень закристаллизованности структуры вследствие активации образования гидросиликатов кальция.

Во-вторых, стабилизация кристаллов *Af_m*-фазы, характеризующихся высокой армирующей способностью, также способствует повышению прочности.

Таким образом, с точки зрения формирования высокой ранней прочности и микропористой структуры подобные добавки являются эффективными. Однако твердение цементных материалов – это длительный процесс,

зависящий от многих факторов и особенно от температурно-влажностных условий и условий эксплуатации. Поэтому жесткий кристаллический каркас, сформированный на раннем этапе твердения, может в дальнейшем оказать негативное влияние на структуру цементного камня вследствие дальнейшего роста кристаллов и появления внутренних напряжений, приводящих к образованию микро- и макротрещин, которые под влиянием внешних воздействий могут развиваться. Значительная стабилизация первоначально образующихся гидратов *AFm*-фазы в присутствии повышенных дозировок добавок на основе хлорида кальция (ХК), при определенных условиях влажности и повышении температуры может быть нарушена. Процессы перекристаллизации, происходящие в достаточно жесткой и сформированной структуре, могут привести к повышению внутренних напряжений и снижению прочности и долговечности цементных материалов. Известны случаи, когда поздняя прочность цементного камня с добавками на основе хлористого кальция, особенно при повышенных дозировках, значительно снижалась.

Таким образом, применение добавок на основе хлорида кальция целесообразно только в составе комплексных смесей, например, совместно с ПАВ или суперпластификаторами, снижающими активизирующее влияние ускорителя на гидратацию силикатных и алюминатных минералов цемента.

Известно, что морфология и габитус кристаллических фаз гидросиликатов кальция в присутствии противоморозных добавок изменяются незначительно в отличие от алюминийсодержащих минералов цемента, склонных к реакциям образования с анионами электролитов комплексных солей-гидратов. Формирующиеся гидраты двойных солей имеют игольчатое и гексагональное строение и выполняют армирующую функцию в гидросиликатной матрице, кристаллизующейся с меньшей скоростью, чем двойные соли и гидроалюминаты кальция. Гидраты *AFm*- и *Aft*-фаз, а также двойные соли-гидраты выполняют основную роль в процессе формирования начальной структурной и ранней прочности цементных систем.

Наиболее оптимальные условия гидратации и твердения цементных растворов в зимних условиях создаются в присутствии добавок на основе нитрита натрия (НИ) и хлористого натрия (ХН). Стабилизирующее влияние ХН и НИ на гидраты *AFm*-фазы в целом проявляется в меньшей степени, чем хлористого кальция и наряду с метастабильными гидроалюминатами кальция в системе формируется значительное количество кристаллов C_3AH_6 . Добавки на основе ХН и НИ, принципиально не изменяя состава гидратных фаз, способствуют сохранению гидросиликатов кальция в менее закристаллизованном состоянии, обеспечивая релаксацию внутренних напряжений в системе, возникающих при кристаллизации гидроалюминатов, гидросульфалюминатов кальция и комплексных солей-гидратов.

Применение ускоряющих добавок на основе хлорида или нитрита натрия индивидуально или в составе комплексных смесей, и особенно при повышенных дозировках в зимних условиях, создает «мягкие» и наиболее благоприятные условия формирования структуры цементных материалов.

Анализ литературы и опыта применения противоморозных добавок показал, что в большинстве случаев дозировки добавок применяются в процентном отношении к массе цемента или воде затворения. В соответствии с законом Рауля температура замерзания раствора пропорциональна моляльности раствора:

$$\Delta T_3 = K_n m, \quad (4.11)$$

где K_n – моляльная константа понижения температуры замерзания;

m – моляльность раствора.

С этой точки зрения применение растворов сильных электролитов будет тем эффективнее, чем меньше молекулярная масса соединения. Следовательно, при равном процентном содержании добавок большего понижения температуры замерзания следует ожидать при использовании добавок на основе низкомолекулярных соединений.

При проектировании составов комплексных добавок вопросы гидратации и комплексообразования следует рассматривать с учетом возможного изменения кислотно-щелочного баланса системы, вследствие неполного гидролиза некоторых солей. Достаточно часто в составе комплексных противоморозных добавок встречается ацетат натрия, раствор которого в результате неполного гидролиза будет иметь щелочную реакцию:



в ионной форме:



Следует учитывать также, что гидролиз солей двух- и многовалентных металлов протекает ступенчато.

Причем гидролиз по второй ступени происходит в значительно меньшей степени.

Для солей, образованных катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, степень гидролиза зависит от того, анион какой именно слабой кислоты входит в состав соли, чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли, и, кроме того, в разбавленных растворах степень гидролиза увеличивается. При использовании в качестве противоморозных добавок ацетатов натрия и кальция большее понижение температуры замерзания жидкой фазы цементных растворов (при равном количестве добавок в смеси) будет характерно для ацетата натрия. Однако кристаллизация гидратов в присутствии ацетата кальция будет происхо-

дить более интенсивно, поскольку катионы кальция активно участвуют в формировании двойных и основных солей. Ацетат натрия, способствуя повышению щелочности норовой жидкости, не только подавляет гидратацию силикатных фаз цемента вследствие присутствия ионов OH^- , но и увеличивает опасность щелочной коррозии заполнителя.

Химические добавки, вводимые в состав жидкой фазы, особенно, многокомпонентные и используемые при повышенных дозировках, начиная с момента затворения цемента водой, оказывают значительное влияние на процессы растворения вяжущего и кристаллизацию новообразований на начальном этапе твердения и, сохраняясь в течение длительного времени в поровом пространстве, изменяют кинетику кристаллизации и перекристаллизации гидратных фаз.

Достаточно сложно говорить о том, что противоморозные добавки при низкой температуре за первые 3...7 сут связываются в двойные солигидраты, а к 14 сут эти реакции полностью завершаются. Следует учитывать, что формирование алюминатного каркаса цементных композиций значительно осложнено процессами перекристаллизации мегастабильных гексагональных гидроалюминатов кальция в наиболее термодинамически устойчивые, кубические. Механизм активирующего действия добавок может определяться не только стабилизирующим влиянием и внедрением катионов и анионов в структуру гидратов, но и каталитическим действием на кинетику гидратации, как алюминатных, так и силикатных фаз цемента. При определенных условиях добавки- электролиты могут достаточно длительное время находиться в поровом пространстве твердеющей системы и способствовать снижению температуры замерзания воды в порах и капиллярах. Например, цементные растворы с добавками на основе хлористого натрия при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ сохраняются в пластичном состоянии в период 20 ч и более.

Меньшая эффективность добавок на основе ацетатов и формиатов натрия и кальция может быть объяснена двумя основными причинами.

1. В соответствии с законом Рауля такие добавки в меньшей степени понижают температуру замерзания жидкой фазы раствора (бетона) при равном количестве добавок, и особенно это характерно для ацетата и формиата кальция, имеющих молекулярную массу 158 и 138 соответственно.

2. Добавки на основе ацетатов и формиатов натрия и кальция менее склонны к реакциям образования солей-гидратов с алюминийсодержащими фазами портландцемента при повышенных дозировках.

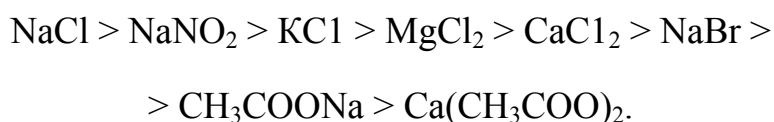
Установлено, что по характеру влияния на кинетику твердения и прочность цементных композиций при отрицательных температурах бесхлоридные добавки и нитрит натрия близки. При небольших отрицательных температурах ($-5\text{...}-7\text{ }^\circ\text{C}$) ацетаты и формиаты натрия и кальция для некоторых видов цемента более эффективны, чем нитрит натрия. Большая ак-

тивация твердения цементных растворов при отрицательных температурах с добавкой формиата кальция по сравнению с ацетатом кальция может быть обусловлена повышением молярности жидкой фазы при равном процентном содержании добавок. Однако ацетат натрия при значительно меньшей молекулярной массе уступает ацетату кальция по характеру ускоряющего влияния, очевидно, вследствие нарушения структуры гидросиликатов кальция в присутствии крупных ионов Na^+ . Только для некоторых видов цементов ацетатнатрия приводит к большему повышению прочности, что может быть связано с особенностями обратимого (неполного) гидролиза ацетата натрия, следствием чего является постепенное накапливание в системе активных ионов OH^- , а также особенностями химико-минералогического состава этих цементов и количеством минеральных добавок.

При использовании цементов одной и той же марки более высокая прочность в ранние сроки твердения при небольших отрицательных температурах (до -5°C) может быть получена для растворов и бетонов, приготовленных на цементах с повышенным содержанием алюминатов. При температуре -15°C влияние минералогического состава цемента во все сроки твердения незначительно.

Цементные растворы и бетоны на основе пуццолановых и шлакопортландцементов, твердеющие при отрицательных температурах, характеризуются меньшими показателями прочности.

Установлено, что по величине понижения температуры замерзания жидкой фазы цементных растворов (ΔT_3) основные компоненты комплексных добавок могут быть расположены в последовательности:



При высоких концентрациях растворов электролитов (более 20 %) лучшие криоскопические свойства характерны для раствора хлорида кальция. Однако при таких концентрациях подобные добавки в технологии зимнего бетонирования не применяются. В интервале дозировок 1...10 % от массы вяжущего лучшими криоскопическими свойствами будут обладать добавки на основе хлорида и нитрита натрия. Добавки, содержащие хлориды кальция и калия, в большинстве случаев приводят к быстрому схватыванию смесей. Хлорид магния не только резко снижает пластичность растворных и бетонных смесей в отличие от других добавок, но также менее эффективен как ускоритель твердения силикатных и алюминатных фаз цемента. В связи с этим содержание CaCl_2 , KCl и MgCl_2 в составах комплексных противоморозных добавок должно быть ограничено. Ацетаты и формиаты кальция и натрия обладают меньшими криоскопическими свойствами и в меньшей степени участвуют в процессах структурообразо-

вания. Кроме того, ступенчатый гидролиз ацетатов и формиатов, сложный характер химического поведения ионов CH_3COO^- в растворах, особенно при изменяющемся значении рН среды, не позволяет с достаточной точностью прогнозировать изменение температуры замерзания жидкой фазы раствора (бетона) [29].

В технологии приготовления цементных растворов и бетонов, твердеющих в условиях отрицательных температур, могут применяться и другие добавки, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства цементных материалов: пластифицирующие, воздухововлекающие, газообразующие, повышающие морозостойкость и др. Дозировки воздухововлекающих и газообразующих добавок несколько выше, чем при их использовании без противоморозных добавок.

Значительный научный и практический интерес представляют исследования влияния добавок на прочность растворов и бетонов, подвергающихся воздействию отрицательных температур в раннем возрасте.

Известно [20], что после временного раннего замораживания, при последующем твердении в условиях положительных температур степень гидратации цемента и фазовый состав практически не отличаются от твердевшего в течение всего времени при положительных температурах. Следовательно, снижение прочности цементного камня вследствие раннего замораживания главным образом связано с изменениями его физической структуры.

Нарушения в структуре растворов и бетонов, замороженных в раннем возрасте, зависят от температурных условий. При более низкой температуре образуется больше мелких кристаллов льда, и после оттаивания в структуре наблюдается множество мелких пор. При быстром замораживании вода не успевает мигрировать к фронту охлаждения, поэтому на поверхности растворов и бетонов не происходит образование крупных ледяных включений. Установлено, что замораживание цементных материалов при температурах, близких к 0°C , в большей степени отражается на снижении прочности и морозостойкости, чем при более низких отрицательных температурах.

Исследования пористости цементного камня и бетона [20] показали, что замораживание в раннем возрасте оказывает негативное влияние на структуру, значительно увеличивая пористость. Большие нарушения структуры и увеличение пористости отмечаются для образцов, замороженных сразу после изготовления, и особенно при замораживании, до наступления конца схватывания. С увеличением времени предварительной выдержки растворов и бетонов до замораживания улучшается их структура и уменьшается пористость, а при замораживании через 24 ч и более нарушения практически отсутствуют.

Влияние раннего замораживания различным образом отражается на последующем твердении растворов и бетонов. Например, прочность пластичных цементных растворов после оттаивания в отдельных случаях повышается по сравнению с растворами, твердевшими в нормальных условиях. Однако для различных цементов, а также в зависимости от условий замораживания и оттаивания повышение прочности отмечается не всегда. Во многом результаты зависят от воздуховлечения, водосодержания и скорости замораживания образцов. Например, при охлаждении влажного раствора в нем создаются наиболее благоприятные условия для миграции воды к охлаждаемой поверхности. При быстром охлаждении вода в структуре цементного камня замерзает в виде мелких кристаллов, равномерно распределенных по объему материала, поэтому деструктивные процессы в этом случае будут проявляться в меньшей степени. При медленном замораживании вследствие миграции влаги к охлаждаемой поверхности наибольшему разрушению будут подвергаться поверхностные слои. При замерзании воды воздух, растворенный в ней, будет постоянно выталкиваться кристаллизующимся льдом и накапливаться на границе раздела льда и замерзающей.

Щебеночные бетоны, замороженные в раннем возрасте до достижения критической прочности в отличие от цементно-песчаных растворов в большей степени подвергаются деструктивным процессам вследствие ледообразования по границе раздела цементной матрицы и крупного заполнителя и обладают в последующем более низкими показателями физико-механических свойств в отличие от бетонов нормального твердения.

Следует отметить, что применение противоморозных добавок, особенно при повышенных дозировках, в растворах и бетонах, подвергаемых раннему замораживанию, должно быть обосновано с точки зрения их влияния на формирование ранней структуры цементных материалов. В случае значительной активации твердения, например при использовании солей кальция, сформированная в раннем возрасте и еще недостаточно прочная структура цементного камня с добавками при раннем замораживании может быть подвержена большим деструктивным процессам, чем структура цементного камня без добавок, которая к этому времени еще не имеет достаточной структурной прочности. В этом случае влияние добавок, особенно сильных ускорителей, может быть отрицательным, и лучшие условия твердения будут создаваться при выдерживании раствора (бетона) до набора им требуемой критической прочности.

Наиболее благоприятные условия твердения цементных материалов, подвергаемых раннему замораживанию, будут создаваться при использовании тех добавок, которые не приводят к формированию жесткого, уже первоначально напряженного алюминатного каркаса и способствуют большему понижению температуры замерзания жидкой фазы, обеспечивая

достаточное время для набора критической прочности. К подобным добавкам могут быть отнесены комплексные смеси на основе хлорида и нитрита натрия, а также ацетатов или формиатов натрия и кальция.

Противоморозные добавки, используемые при различных дозировках, в зависимости от температурных условий твердения могут в значительной степени ускорять формирование начальной структуры цементных композиций и сокращать времядостижения критической прочности до замораживания. При назначении дозировок противоморозных и комплексных добавок следует учитывать не только температурные условия твердения, но и характер влияния добавок на процессы раннего структурообразования цементных систем. Раннее замораживание в большинстве случаев отрицательно отражается на ранней прочности цементных материалов с повышенным содержанием вяжущего. Однако при последующем нормальном твердении система обладает большей способностью к восстановлению локальных повреждений и в поздние сроки отмечается повышение прочности. Для составов с меньшим содержанием цемента раннее замораживание приводит к повышению прочности в начальный период, но при последующем длительном твердении она снижается или повышение ее незначительно. Для составов с ускоряющими и противоморозными добавками, особенно приводящими к быстрому схватыванию, раннее замораживание нецелесообразно, однако в этом случае может быть значительно сокращен период предварительной выдержки растворов и бетонов. Исследования механизмов действия добавок и характера их влияния на процессы гидратации, раннего структурообразования и твердения вяжущих веществ позволяют не только назначать оптимальные дозировки и режимы предварительного выдерживания растворов и бетонов до замораживания, но и в определенной степени управлять кинетикой твердения цементных материалов при отрицательных температурах, используя добавки с целью изменения криоскопических свойств жидкой фазы цементных систем и направленного формирования структуры и прочности композитов.

4.6. Влияние противоморозных добавок на основные свойства цементных растворов и бетонов

Реологические свойства

Соли кальция, а также их смеси с нитритом и хлоридом натрия слабо пластифицируют растворные смеси. В сочетании с пластифицирующими добавками и суперпластификаторами возможно достижение большего разжижающего действия и достижение синергетических эффектов. В большей степени это проявляется для подвижных растворных и бетонных смесей [8].

Водоотделение для растворных и бетонных смесей, приготавливаемых с применением наиболее распространенных противоморозных добавок, не характерно. Это объясняется тем, что большинство таких добавок являются сильными ускорителями схватывания цементов, и, кроме того, при больших дозировках они повышают вязкость жидкой фазы цементных систем. Водоотделение возможно при использовании комплексных добавок, в состав которых, кроме противоморозных компонентов, входят пластифицирующие добавки и замедлители твердения, а также при использовании в качестве противоморозных составляющих слабых ускорителей. В этом случае корректировка состава цементных материалов осуществляется понижением модуля крупности песка и введением тонкодисперсных минеральных добавок, улучшающих реологические характеристики смесей.

Микроструктура цементного камня

На формирование структуры цементного камня оказывают влияние условия твердения, химико-минералогический состав цемента, водоцементное отношение и многие другие технологические параметры растворных и бетонных смесей. В начальный период твердения цементное тесто представляет собой капиллярно-пористое тело, состоящее из твердой, жидкой и газообразной фаз. В процессе гидратации происходит образование первичного гидроалюминатного каркаса, состоящего из метастабильных гидратов *AFm*- и *Aft*-фаз, армирующих и упрочняющих гелеобразную гидросиликатную структуру, имеющую на раннем этапе низкую прочность. На более позднем этапе твердения прочность цементных материалов определяется главным образом гидросиликатами кальция различной основности и структуры. Для цементных материалов, твердеющих на морозе, важное значение имеют температурные условия, водоцементное отношение, стадия формирования структуры цементного камня, технологические факторы, количество и состав химических и минеральных добавок, позволяющих направленно воздействовать на развитие микро- и макроструктуры цементных материалов.

Введение противоморозных добавок приводит к активации образования и повышению дисперсности гидратов, следствием чего является повышение микропористости структуры цементного камня.

Основным фактором, определяющим повышение прочности гидроалюминатных структур, при твердении цементного камня в присутствии электролитов является активация образования и стабилизация гидратов *AFm*-фаз [29]. В большей степени это характерно при использовании добавок на основе хлоридов кальция, натрия или калия и в меньшей степени для добавок нитрита натрия, ацетатов натрия и кальция. Прочность цементного камня во многом зависит от формы и размеров кристаллов, формирующихся в процессе гидратации. Образование каркаса из гексагональ-

ных пластин и призм гидратов *AFm*-фаз и медленно кристаллизующегося геля $Al(OH)_3$, уплотняющего каркас, обеспечивает начальную прочность цементных систем. Формирование пространственного коагуляционно-кристаллизационного каркаса гидратов *AFm*-фаз является одной из причин загустевания цементных смесей. При увеличении дозировок электролитов, используемых в качестве противоморозных добавок, их стабилизирующее влияние на гидраты *AFm*-фаз возрастает. Следует отметить, что пластифицирующие добавки на основе лигносульфонатов и некоторых других органических веществ также обладают стабилизирующим действием на гидраты *AFm*-фаз.

Таким образом, одним из основных механизмов действия электролитов и пластифицирующих добавок (используемых индивидуально или совместно) на кинетику начального структурообразования цементных систем является характер их активирующего влияния на образование и состояние метастабильных гидроалюминатов кальция.

Вместе с тем, несмотря на активацию образования метастабильных гидроалюминатов кальция в присутствии электролитов, последующая их перекристаллизация в наиболее термодинамически устойчивую кубическую фазу C_3AH_6 может приводить к разуплотнению структуры и незначительному снижению прочности вследствие изменения формы кристаллов и высвобождения избыточного количества воды. Перекристаллизация вызывает уменьшение объема твердой фазы и соответственно увеличение пористости структуры, что приводит к временному снижению прочности. При больших водоцементных отношениях деструктивные процессы будут проявляться в меньшей степени, поскольку растущие кристаллы новообразований будут разделены крупными порами и капиллярами, позволяющими твердеющей структуре формироваться в благоприятных условиях, т.е. при отсутствии значительных объемных деформаций.

При проектировании составов противоморозных добавок следует иметь представление о характере активирующего и стабилизирующего влияния компонентов на состояние гидроалюминатов кальция и их возможной перекристаллизации при изменении температурно-влажностных условий твердения в последующем. Наиболее благоприятные условия твердения создаются при использовании сильных электролитов, в присутствии которых на ранних этапах создается кристаллический каркас, в котором внутренние напряжения, возникающие при перекристаллизации, могут быть компенсированы в последующем медленно кристаллизующимися гидросиликатами кальция.

При назначении дозировок противоморозных добавок следует учитывать не только температурные условия твердения, но и возможность резких температурных перепадов, для предотвращения которых следует принимать меры защиты твердеющего раствора (бетона).

Известно [24], что при замораживании образцов раствора (бетона) в раннем «возрасте» при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ гелевая структура цементного камня не разрушается и основные дефекты наблюдаются в макроструктуре, т.е. в порах с радиусом более 1 мкм. Растворы, приготавливаемые на цементах с повышенным содержанием алита и C_3A , характеризуются высоким темпом твердения в ранние сроки и быстрым накоплением гелей, сопровождающихся образованием контракционных пор ($r < 0,1$ мкм), в которых замерзание воды происходит при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже.

Влияние противоморозных добавок на основе электролитов на формирование структуры цементного камня проявляется в смещении кривой распределения пор по размерам в область пор геля и микропор за счет уменьшения содержания макропор и уменьшении в несколько раз показателя среднего размера пор [9, 24].

Активация процессов гидратации цементных минералов способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня, способной воспринимать внутренние напряжения, вызываемые влиянием отрицательных температур.

Одним из основных факторов, влияющих на формирование структуры цементного камня, является водоцементное отношение. Чем больше водоцементное отношение, тем больше величина суммарной и капиллярной пористости и соответственно значение усадочных деформаций и деформаций, вызываемых замерзанием воды в порах и капиллярах цементной матрицы.

Применение водопонижающих добавок совместно с противоморозными является необходимым условием для снижения водоцементного отношения смесей и уменьшения ускоряющего влияния противоморозных добавок, способствующих в большинстве случаев сокращению сроков схватывания и снижению технологических параметров смесей. Дозировки подобных добавок должны корректироваться с учетом обеспечения заданной подвижности смесей и возможно меньшего негативного их влияния на формирование структуры и прочность цементных материалов.

Прочность растворов и бетонов

Противоморозные добавки, оказывающие положительное влияние на формирование микроструктуры и улучшение показателей пористости, способствуют повышению физико-механических и деформативных свойств растворов и бетонов. Однако повышение прочности и модуля упругости проявляется в более поздние сроки твердения, поскольку на начальном этапе растворы и бетоны, находящиеся в условиях низких положительных и отрицательных температур, имеют замедленный темп набора прочности. По данным [8], введение противоморозных добавок в пониженных дозировках в сочетании с методом раннего замораживания раствора не приво-

дит к снижению прочности при сжатии и растяжении при замораживании до температуры $-30...-35$ °С.

Долговечность цементных материалов с противоморозными добавками

Применение противоморозных добавок, повышающих прочность, микропористость, плотность растворов и бетонов, а особенно в сочетании с пластифицирующими добавками и суперпластификаторами, снижающими водоцементное отношение и уплотняющими структуру, способствует повышению непроницаемости и снижению степени карбонизации цементных материалов. Противоморозные добавки на основе солей кальция, повышая микропористость цементного камня, в большей степени повышают непроницаемость растворов и бетонов в отличие от добавок на основе нитрита натрия, ацетатов и формиатов натрия и кальция. Поташ ухудшает поровую структуру цементного камня, однако при его использовании (так же, как и нитрита натрия) совместно с пластифицирующими добавками для снижения водоцементного отношения и замедления сроков схватывания, растворных и бетонных смесей это явление, возможно, устранить [8].

Влияние противоморозных добавок на сульфатостойкость растворов и бетонов различно. По данным [20], соли кальция, вступающие с алюминатными фазами цемента в реакции присоединения и образующие двойные соли-гидраты, снижают сульфатостойкость, а соли щелочных металлов, участвующие в реакциях обмена, повышают ее.

Понижение сульфатостойкости цементных материалов с добавками, содержащими соли кальция, связано с тем, что этtringит является наиболее труднорастворимым и устойчивым соединением из числа других двойных солей-гидратов, поэтому при поступлении в систему сульфат-ионов, и особенно при повышенной алюминатности цемента, протекают реакции замещения анионов двойных солей с образованием этtringита.

Отрицательное влияние добавок, содержащих ионы кальция, на сульфатостойкость цементного камня характерно при повышенных дозировках добавок.

Поверхностно-активные вещества, пластификаторы, суперпластификаторы и воздухововлекающие добавки способствуют повышению сульфатостойкости растворов и бетонов.

При использовании в составе растворов и бетонов тонкодисперсных наполнителей и заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем, применение добавок на основе солей щелочных металлов и слабых кислот может приводить, особенно при повышенном содержании в цементе водорастворимых щелочей (более 0,6 %), к образованию силикатов натрия или калия, разрушающих структуру цементного камня. В связи с этим использование противоморозных добавок, содержащих гидролизующиеся

соли натрия и калия индивидуально или в составе комплексных добавок, запрещено в случаях применения реакционноспособных наполнителей.

Противоморозные добавки на основе солей кальция повышают морозостойкость и морозосолеустойкость растворов и бетонов вследствие повышения микропористости цементного камня и уплотнения структуры, за счет активации образования гидратов, двойных и комплексных солей. Морозостойкость цементных материалов в присутствии подобных добавок повышается в 1,5...2 раза.

Пластификаторы и суперпластификаторы целесообразно использовать совместно с противоморозными добавками для снижения водоцементного отношения, повышения прочности и плотности растворов и бетонов.

Противоморозные добавки, содержащие ионы натрия (нитрит натрия, ацетат натрия), повышают морозостойкость растворов и бетонов в меньшей степени, чем добавки на основе кальциевых солей, а поташ приводит к снижению морозостойкости и морозосолеустойкости цементных материалов вследствие ухудшения их поровой структуры (увеличения объема переходных пор). Для повышения морозостойкости растворов и бетонов поташ целесообразно вводить совместно с пластифицирующими добавками.

В соответствии с [8] по характеру влияния на коррозию арматуры и арматурных сеток в растворах и бетонах противоморозные добавки можно разделить на ингибирующие – не вызывающие коррозии и активирующие коррозию стали. К первой группе относятся нитрит натрия и нитрит-нитрат кальция, относящиеся к ингибиторам анодного действия. Ко второй группе – поташ, нитрат кальция, мочевины, ацетаты натрия и кальция. К третьей – хлориды кальция, натрия и калия.

Из практики применения противоморозных добавок известно, что совместное использование хлорида кальция с нитритом натрия или кальция при соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2/\text{CaCl}_2 \geq 0,5$ по массе в цементных растворах и бетонах позволяет затормозить коррозию стали в плотном бетоне. Большая скорость связывания хлористых солей (CaCl_2) в гидрохлоралюминаты кальция, чем нитрита кальция или натрия в гидронитриалюминаты кальция и высокая концентрация нитрит-ионов в поровой жидкости вследствие большей растворимости нитритов обеспечивает защиту арматурной стали и армирующих сеток в растворах и бетонах [24]. Нитрат кальция не вызывает коррозии стали, а поташ замедляют ее за счет высокой щелочной среды.

Совместное использование пластификаторов, суперпластификаторов, воздухововлекающих добавок с противоморозными добавками снижает коррозию стали при обеспечении снижения водоцементного отношения. Снижение коррозионных процессов обеспечивается за счет повышения плотности раствора (бетона), понижающей возможность доступа кислорода к стали, и увеличения омического (активного) сопротивления цементных материалов.

Некоторые противоморозные и ускоряющие добавки, такие как хлорид натрия и нитрит натрия, а также комплексные добавки на их основе, способствуют образованию высолов на поверхности цементных растворов и бетонов вследствие миграции добавок из объема материала к испаряющим поверхностям. Высолы характерны при введении повышенных дозировок добавок для обеспечения твердения растворов и бетонов в условиях низких отрицательных температур. Уменьшение высолообразования может быть достигнуто применением совместно с нитритом или хлоридом натрия поверхностно-активных добавок или изменением условий тепломассопереноса путем укрытия поверхностей твердеющего раствора (бетона) изолирующими матами или полимерными пленками [8].

4.7. Гидрофобизирующие добавки

Гидрофобизирующие добавки – это вещества, придающие растворам и бетонам водоотталкивающие свойства за счет гидрофобизации стенок пор и капилляров в структуре цементных растворов и бетонов.

Основным признаком гидрофобизирующих добавок является резкая асимметрия их молекул, при которой обеспечивается дифильность. Гидрофобизирующие добавки обладают рядом общих с гидрофилизующими добавками свойств. Это обусловлено близостью строения углеводородной части молекул. Так, например, гидрофобизирующие добавки обладают пластифицирующим действием. Однако этот эффект меньше, чем при использовании пластифицирующих ПАВ, и имеет второстепенное значение. Некоторые гидрофилизующие добавки увеличивают воздухоовлечение хотя и в меньшей степени гидрофобизирующие, поэтому этот признак не может считаться основным для гидрофилизующих добавок.

К гидрофобизирующим добавкам принадлежат многие органические вещества с резкой асимметрией в строении молекул.

Гидрофобизаторы вводятся в бетонные и растворные смеси с целью:

- 1) уменьшения смачивания стенок пор и капилляров, а также поверхности бетонных и железобетонных изделий;
- 2) воздухоовлечения или газообразования с гидрофобизацией образующихся пузырьков воздуха;
- 3) повышения пластичности бетонных смесей за счет воздухоовлечения.

Вовлечение в бетонную смесь углеводородной составляющей молекулы гидрофобизирующих ПАВ ненолярных пузырьков воздуха и их диспергирование вследствие понижения работы разрушения и стабилизации пузырьков в объеме цементного теста способствует не только пластификации бетонной смеси, но формированию равномерно распределенных в объеме бетона «условно-замкнутых пор» обеспечивающих морозостой-

кость бетона за счет гидрофобизации пор и капилляров подобные добавки улучшают солестойкость (сульфатостойкость) изделий и снижают высолообразование.

Основными эффектами введения гидрофобизирующих добавок являются значительные ухудшения смачиваемости цемента водой (гидрофобные цементы), гидрофобизации бетона, вследствие чего снижается скорость капиллярного подсоса в него влаги, что благоприятно влияет на его долговечность.

Некоторые гидрофобизирующие добавки вызывают кольматацию пор и капилляров с уменьшением их сечения.

В зависимости от гидрофобизирующего эффекта добавки разделены на 3 группы [9].

I группа. *Фенилэтоксисилоксан 113-63 (бывш. ФЭС-50)* – прозрачная подвижная жидкость, нерастворимая в воде, образует эмульсию. Введение добавки способствует длительному сохранению подвижности бетонной смеси, но приводит к снижению прочности бетона. Не рекомендуется для бетонов, подвергаемых тепловлажностной обработке.

Алюмометилсиликонат натрия АМСР-3 – продукт взаимодействия металлического алюминия с метилсиликонатом натрия. Бесцветная или желтоватая жидкость, смешивающаяся с водой в любых соотношениях.

Пластил – гидрофобизатор для растворов и бетонов на портланд- и шлакопортландцементе. Добавка не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры; повышает жизнеспособность и нерасслаиваемость смесей; обладает пластифицирующим действием. Добавку вводят в бетонную (растворную) смесь в сухом виде или в виде суспензии. Рекомендуемая дозировка – 1,5 % от массы цемента. Производитель: ОАО «Спецстройматериалы».

Гидробетон – гидрофобизатор для растворов и бетонов. Добавка не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 2...3 % от массы цемента. Производитель: ОАО «Завод сухих смесей».

Addiment DM2 – гидрофобизатор для растворов и бетонов. Добавка не содержит хлоридов, вызывающих коррозию арматуры. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,8 % от массы цемента. Производитель: Addiment Sika (Германия).

Liga Natriumoleat 90 – активный гидрофобный агент в виде порошка для растворов и бетонов. Рекомендуемая дозировка – 0,05...0,6 % от массы цемента. Производитель: ЗАО «Еврохим».

Sikagard-702 W-Aquaphob – концентрат силиконовой микроэмульсии; при разбавлении водой служит водоотталкивающей пропиткой с высокой проникающей способностью. Желтоватая жидкость плотностью 900 кг/м³. Расход материала в зависимости от пористости основания – 0,15 кг/м². Ре-

комендуется наносить 2...3 слоя пропитки. Производитель: Sika (Швейцария).

Добавки этой группы по требованиям надежности [1] должны обеспечивать снижение водопоглощения бетона в 5 раз и более (через 28 сут испытания).

II группа. Полигидросилоксаны 136-41 (бывш. ГКЖ-94) и 136-157М (бывш. ГКЖ-94М) – полимеры этилгидросилоксана, образующиеся при гидролизе этилдихлорсилана. Содержание активного водорода в ГКЖ-94 – 1,3...1,42 %, в ГКЖ-94 М – 1,76 %. При использовании указанных добавок температура смеси не должна превышать 30 °С. Не допускается электропрогрев смеси. Эффективность действия добавок выше для пуццолановых портландцементов и шлакопортландцементов.

Комплексная органоминеральная добавка КОМД-С – добавка на основе эмульсии соапстока растительных масел в водном растворе сульфидно-дрожжевой бражки и нитрита натрия. Растворима в воде. Обладает усиленным пластифицирующим действием.

Stavinor Zn E – гидрофобный агент с большой удельной поверхностью и продолжительным эффектом действия для штукатурных растворов. Обладает действием альгицида (препятствует образованию водорослей). Дозировка – 0,1... 1,0 % от массы цемента. Производитель: ЗАО «Еврохим».

Stavinor Ca PSE – гидрофобный агент с большой удельной поверхностью для штукатурных растворов. Дозировка – 0,2... 1,0 % от массы цемента. Производитель: ЗАО «Еврохим».

Hidrofob E – гидрофобный агент для строительных растворов. Обладает пластифицирующим действием. Молочно-желтая или желтая жидкость. Дозировка для цементных растворов – 3 % от массы цемента; для известково-цементных растворов – 4...5 % от массы вяжущего; для известковых растворов – 7... 10 % от массы вяжущего. Производитель: Фирма ТКК (Словения).

Cementol E – гидрофобизатор для строительных растворов с пластифицирующим действием. Дозировка для цементных растворов – 3 % от массы цемента; для известково-цементных растворов – 3...5 % от массы вяжущего; для известковых растворов – 7...10 % от массы вяжущего. Производитель: Фирма ТКК (Словения).

Sikalite – гидрофобная добавка для строительных растворов. Бежевый порошок, который следует предварительно смешивать с сухой смесью цемента и песка. Дозировка – 2 % от массы цемента. Производитель: Sika (Швейцария).

Sikagard-700S – водоотталкивающая пропитка на основе алкилалкоксилосилоксанов для оснований на основе цементов. Бесцветная жидкость плотностью 800 кг/м³. Расход материала в зависимости от пористости основа-

ния – 0,15 кг/м². Рекомендуется наносить 2...3 слоя пропитки. Производитель: Sika (Швейцария).

Полигидросилоксаны и другие добавки, используемые как гидрофобизаторы II группы, должны снижать водопоглощение бетона в 2 и более раз (через 28 сут испытания).

III группа. Сернокислые соли пеназолинов ССП – водный раствор от светло-коричневого цвета, имеет водородный показатель pH = 7, снижает поверхностное натяжение.

Метилэтилсиликонаты – натрия (ГКЖ-10 и ГКЖ-11) – прозрачные жидкости от бледно-желтого до коричневого цвета.

Гидрофобизирующие добавки III группы должны снижать водопоглощение бетона в 1,4...1,9 раза (через 28 сут испытания).

Эффективность гидрофобизирующих при уменьшения водопоглощения бетона и растворов в 2 раза и более в соответствии с требованиями ГОСТ 24211-2008 [2]. Показатель уменьшения водопоглощения (по массе)

$$\Pi_w = \frac{W_k}{W_d} \quad (4.14)$$

где W_k – водопоглощение образцов контрольного состава (без добавок), %;

W_d – водопоглощение образцов основных составов (с добавкой), %.

Применение гидрофобизирующих добавок в цементных системах способствует формированию плотной и однородной структуры материала. Это выражается в уменьшении количества и размеров макропор (радиус менее 10 мкм), а также в их более равномерном распределении в массе цементного камня.

Рекомендуемая дозировка гидрофобизирующих добавок

Рекомендуемая дозировка гидрофобизирующих добавок в зависимости от вида применяемого цемента приведена в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4 . 3

Количество сухого вещества, % от массы цемента

Вид портландцемента	113-63, АМСР-3, КОМД-С	136-41, 136-157М	ГКЖ-10, ГКЖ-11, ССП
Обычный, быстротвердеющий	0,1...0,2	0,06...0,08	0,1...0,2
Сульфатостойкий	0,03...0,1	0,05...0,07	0,05...0,15
Пластифицированный	0,03...0,1	0,03...0,05	0,05...0,15
Шлакопортландцемент	0,1...0,2	0,06...0,08	0,1...0,2
Пуццолановый	0,1...0,2	0,06...0,08	0,1...0,2

Применение добавок вышеуказанных дозировок может приводить к снижению плотности, водостойкости и прочности растворов и бетонов.

В качестве добавок, снижающих высолообразование, рекомендуется использовать поверхностно-активные вещества, например, на основе лигносульфонатов и др.

Иными мероприятиями по снижению высолообразования являются применение в качестве ускорителей твердения и противоморозных добавок на основе солей кальция или калия, а также изменение условий массопереноса, например укрытие поверхности бетона полимерными пленками.

5. МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ

Минеральные добавки – порошки различной минеральной природы, получаемые на основе природных материалов и техногенного сырья, нерастворимые в воде и являющиеся тонкодисперсной составляющей твердой фазы цементных растворов или бетонов.

Минеральные добавки используются для регулирования процессов схватывания, структурообразования, активации гидратации и твердения, улучшения реологических свойств растворов, бетонных смесей и применяются в количестве от 10 до 50 % и более от массы цемента [7, 32–33].

Минеральные добавки в зависимости от минералогического состава и химической активности подразделяются на 2 типа:

1. Инертные (наполнители) – добавки, выполняющие роль микронаполнителей растворов и бетонов.

2. Активные – добавки, обладающие самостоятельной или скрытой гидравлической активностью и вступающие с минералами цементного клинкера и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в химическое взаимодействие с образованием твердеющих структур.

3. Пластифицирующие – высокодисперсные минеральные вещества, способные при смешивании с водой образовывать коллоидный клей и физически связывать большое количество воды [13].

Инертные минеральные добавки – это тонкомолотые или тонко- ^ дисперсные природные материалы и побочные продукты промышленности, при обычной температуре не вступающие в реакции с цементными минералами и продуктами их гидратации. При определенных условиях, например при автоклавной обработке, эти добавки могут проявлять реакционную активность.

Свойства минеральных добавок зависят от их гранулометрического состава, определяющего удельную поверхность, прочности частиц, водопоглощения, объема удерживаемой адсорбционной воды, влияющего на технологические свойства и удобоукладываемость

К инертным минеральным добавкам относятся вещества:

1) глинистые грунты (тяжелая глина, суглинки, супесь) – горная обломочная порода, связанная глинистой связкой;

2) лессы – богатые известью, бурые и светло-желтые рыхлые отложения известково-песчаной глины;

3) маршалит – естественная кварцевая пудра, образовавшаяся в результате выветривания кварцсодержащих горных пород и состоящая в основном из мельчайших зерен кристаллического кварца;

4) глинистые, песчаные, кремнистые и доломитизированные известняки – осадочные горные породы, состоящие из обломков раковин и пан-

цирей различных микроорганизмов, из мелких кристаллических зерен кальцита и частично арагонита;

5) пески – рыхлая смесь зерен крупностью 0...5 мм, образовавшихся в результате выветривания твердых горных пород и состоящих в основном из кристаллического кварца;

6) песчаники – осадочная горная порода, состоящая из сцементированных зерен кристаллического кварца;

7) известняки-ракушечники – крупнопористая осадочная горная порода, состоящая из сцементированных известковых раковин.

Инертные добавки-наполнители – отходы промышленного производства:

1) колосниковая пыль – пылевидные частицы железосодержащей руды, улавливаемые скрубберами из отходящих доменных газов и состоящие из оксидов Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 ;

2) молотая горелая порода – тонкодисперсный материал, являющийся отходом добычи угля и состоящий в основном из оксидов Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и др.

Тонкомолотые минеральные добавки в наполненных цементных системах могут проявлять гидратационную активность. Количество инертных минеральных добавок определяется по показателям требуемой прочности цементных растворов и бетонов при возможной замене части цемента. Дозировки минеральных добавок должны назначаться также исходя из условий обеспечения необходимых параметров пластичности растворных и бетонных смесей.

Технологические эффекты при введении минеральных добавок зависят от оптимального соотношения между вяжущим и добавкой, расхода цемента, вида и свойств добавки, значение В/Ц и др.

Инертные минеральные добавки, вводимые в бетонные и растворные смеси совместно с супер- и гиперпластификаторами могут использоваться для повышения эффективности последних.

Ряд тонкомолотых минеральных добавок обладают большей реологической активностью по сравнению с цементом, поэтому в бетонные и растворные смеси, особенно с малым содержанием цемента подобные добавки вводятся с целью увеличения объема тонкодисперсной матрицы (цемент + тонкомолотый наполнитель), и повышение эффективности суперпластификаторов.

Большой редуцирующий эффект достигаемый в дисперсно-наполненных системах позволит при неизменном расходе цемента достичь соответственно больших показателей плотности и прочности щебеночных и бесщебеночных бетонов.

5.1. Активные минеральные добавки

Подразделяются на 3 группы:

- обладающие вяжущими свойствами;
- обладающие пуццолановой активностью;
- обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью.

Активные минеральные добавки, обладающие вяжущими свойствами

Основными представителями этой группы минеральных добавок являются шлаки, получаемые в качестве вторичного продукта при выплавки чугуна, а также в ряде других металлургических процессов. Шлаки от производства чугуна в основном состоят из четырех компонентов CaO , MgO , SiO_2 и Al_2O_3 . Кроме того, в шлаках всегда содержатся MnO , FeO и S значительно влияющие на его свойства, а также многочисленные микропримеси (титан, ванадий, хром, никель, медь, стронций и др.). Шлаки доменного производства разделяются в зависимости от модуля основности, то есть от отношения содержания суммы окислов CaO и MgO к содержанию суммы окислов SiO_2 и Al_2O_3 . К основным относятся шлаки имеющие модуль основности (M_o) более 1, к нейтральным шлаки с $M_o = 1$ и к кислым относятся шлаки с $M_o < 1$.

Гидравлическая активность доменных шлаков может оцениваться также, но модуль активности M_a (%)

Степень гидравлической активности доменных шлаков как правило возрастает с увеличением модулей основности и активности.

Для анализа процессов, протекающих при гидратации шлаковых вяжущих содержащих активаторы твердения недостаточно оценки гидратационных свойств только кристаллической составляющей входящей в состав шлаков. Важнейшее влияние на процессы гидратации шлаковых вяжущих оказывает количество состав и структура стеклообразной массы. Существенное влияние на гидравлическую активность шлаковых вяжущих оказывает режим охлаждения расплавов. При быстром охлаждении (грануляции) основные шлаки получают в виде зерен стеклообразной структуры и имеют повышенную реакционную способность.

Активные минеральные добавки, обладающие пуццолановой активностью – это природные минеральные вещества или техногенные отходы производства, которые сами по себе не обладают вяжущими свойствами, но в тонкоизмельченном состоянии в присутствии влаги образуют с гидроксидом кальция твердеющие структуры.

Таковыми свойствами обладают все природные пуццоланы как в натуральном, так и в обожженном виде и некоторые промышленные отходы,

такие как микрокремнезем, золы от сжигания угля и остатков некоторых сельскохозяйственных культур, доменные и сталеплавильные шлаки, минеральные шламы и др.

Некоторые виды минеральных добавок, например доменные шлаки, склонны к самостоятельному твердению при щелочной активации.

Минеральные добавки, получаемые на основе техногенного сырья и промышленных отходов, имеют различную структуру, минералогический состав и дисперсность, которые определяют активность и эффективность их применения в цементных материалах [15].

Природные минеральные добавки получают тонким измельчением горных пород вулканического происхождения (туфы, пеплы, трассы) или осадочных пород (диатомит, трепел, опока и др.).

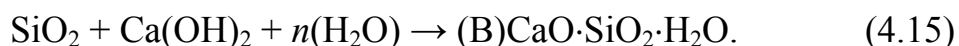
Сырьем для получения активных минеральных добавок являются горные породы осадочного и вулканического происхождения и некоторые промышленные отходы:

1) горные породы осадочного происхождения – диатомит, трепел, трепеловидная опока, кремнеземистая опоквидная порода;

2) горные породы вулканического происхождения – вулканический пепел, вулканические туфы и пемзы, витроф, трасс, перлит необожженный. Все указанные породы, за исключением вулканического пепла, имеют камневидную структуру, поэтому требуют помола до оптимальной дисперсности;

3) промышленные отходы – золы и шлаки ТЭС (зола-уноса, золошлаки), зола горючих сланцев, гранулированные доменные шлаки, отвальные доменные шлаки, фосфорные шлаки – отходы электротермического производства фосфора, содержащие в своем составе CaO и SiO₂ в сумме до 95 %; нефелиновый шлам – отход глиноземного производства, содержащий до 80 % минерала белша, частично гидратированного; ситроф, красный бокситовый шлам – отходы алюминиевого производства; микрокремнезем (ультрадисперсные отходы ферросплавного производства – пыль газоочистки производства ферросилиция, кристаллического кремния, силикомарганца, ферросиликохрома). Механизм действия активных минеральных добавок обусловлен их химическим взаимодействием с гидроксидом кальция, образующимся в результате гидролиза и гидратации силикатных минералов цемента. Образующиеся гидросиликаты кальция различной структуры и основности увеличивают гелевую составляющую цементного камня и улучшают физико-механические показатели растворов и бетонов.

Пуццоланический эффект действия активных минеральных добавок в цементных системах проявляется в химическом взаимодействии активного кремнезема с известью по схеме:



Вследствие высокой дисперсности частиц добавки, соизмеримой с размерами зерен цемента, наблюдается пластифицирующий эффект, который возрастает с увеличением количества минеральной добавки. Образование гидросиликатов кальция обеспечивает повышение плотности и прочности цементного камня и позволяет снижать расход вяжущего.

Уменьшение свободной гидроокиси кальция в структуре цементного камня способствует повышению коррозионной стойкости бетона к коррозии I вида – выщелачиванию и коррозии II вида – химической коррозии, так как исключает образование легкорастворимых гидроксидов магния, натрия и др.

Активные минеральные добавки, используемые для замены цемента, это тонкомолотые и ультрадисперсные минеральные вещества, состоящие из низкоосновных силикатов, алюминатов и кальция, аморфного кремнезема и других веществ, обладающих небольшой гидравлической и пуццоланистической активностью. К таким добавкам могут быть отнесены тонкоизмельченные кремнеземистые породы, гранулированные доменные шлаки и шлаки ТЭС, доменная мука, зола-унос и др.

В добавках, получаемых из кремнеземистых пород, введены ограничения по содержанию ангидрида серной кислоты (SO_3 должно быть не более 3 % по массе), а в кремнеземистой опоковидной породе должно быть SiO_2 не менее 75 %, Al_2O_3 – не менее 5 %, SO_3 – не более 0,3 %, выгорающих частиц – не более 7 % и растворимого глинозема – не более 2 % по массе.

К добавкам, полученным из золы ТЭС, предъявляются требования по содержанию сульфатов, выгорающих частиц несгоревшего угля, которые регламентируются нормативными документами [25].

5.2. Активные минеральные добавки, обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью

К этой группе активных минеральных добавок относятся золы ТЭС и некоторые виды металлургических шлаков.

Золы ТЭС образуются при обжигании углей (бурых, каменноугольных, антрацитовых). При использовании зол ТЭС в качестве минеральных добавок основное значение имеет количество и состав зольного стекла, наличие в некоторых золах аморфизированных глинистых алюмосиликатов и свободной CaO . При сжигании углей частицы золы осаждаются в электрофильтрах и удаляются сухим способом (зола-унос) или мокрым способом (зола гидроудаления).

Зола-унос обладает лучшими свойствами и широко используется в технологии цемента и бетона. Химический состав зол характеризуется содер-

жанием SiO_2 (30...60 %), Al_2O_3 (15...35 %) Fe_2O_3 (1...20 %) CaO (1...30 %) и небольшим количеством MgO , SO_3 .

Вяжущие свойства и гидравлическая активность золы зависит от соотношения составляющих ее компонентов. Золой с высоким содержанием CaO (>10 %) обладают некоторым вяжущими свойствами и могут использоваться в цементно-зольных вяжущих и в бетонах, к которым не предъявляются высокие требования по прочности и долговечности.

Низкоосновные золы (CaO <10 %) вяжущими свойствами не обладают, но в присутствии извести и воды могут участвовать в образовании гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Слабые вяжущие свойства таких зол могут проявляться при наличии в них оксидов алюминия и железа. В большинстве случаев эти золы на 80 % состоят из алюмосиликатного стекла, определяющего их пуццоланическую активность.

В золах ТЭС наряду с минеральной частью остается небольшое количество несгоревшего топлива (кокса), которое характеризуется высокой пористостью, что может увеличивать водопотребность составов и отрицательно влиять на процессы структурообразования цементно-зольных вяжущих. Содержание несгоревшего угля (потери при прокаливании) ограничивается количеством 5...10 %.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ ДОБАВКИ

Комплексные добавки, как правило, обладают полифункциональностью действия, т.е. способностью влиять сразу на несколько характеристик причем часто не связанных друг с другом [24]. С их помощью создается возможность существенно усилить какой-либо эффект, предельно достигаемый при введении однокомпонентной добавки. Например, при совместном введении в бетонную смесь ПАВ и электролитов удается получить более пластичные смеси. При введении комплексных добавок резко уменьшается или полностью устраняется нежелательное побочное действие каждой из составляющих. Например, ПАВ, вводимые в бетон даже в незначительных количествах (0,2...0,5 % 5 %), уменьшая водопотребность смесей, одновременно замедляют процессы гидратационного твердения вяжущих. Применение комплексных добавок ПАВ и электролитов исключает этот факт. Кроме того, ПАВ устраняют нежелательное действие электролитов – увеличение гигроскопичности бетонов. С помощью добавок удается добиться в ряде случаев большой универсальности их действия, под которым понимается практическая независимость полученного эффекта от химико-минералогического состава цемента [24].

Комплексные органоминеральные добавки позволяют эффективно использовать гидравлическую активность минеральных компонентов и одновременно сокращать количество воды затворения (для водопонижающих комплексных смесей) либо улучшить другие физико-механические характеристики растворов и бетонов.

В современной технологии бетона для улучшения свойств цементных систем и получения высококачественных растворов и бетонов в большинстве случаев применяются комплексные добавки.

В зависимости от достигаемости технологического свойства растворных и бетонных смесей и основного физико-механического свойства растворов и бетонов комплексные добавки условно разделены на 5 групп [3].

- I. Смеси ПАВ.
- II. Смеси ПАВ и электролитов.
- III. Смеси электролитов.
- IV. Комплексные добавки на основе суперпластификаторов.
- V. Многокомплексные добавки полифункционального действия.

Классификация комплексных добавок по механизму действия представлена в работе [24].

В соответствии с [3] к комплексным добавкам I группы относятся смеси пластифицирующих, диспергирующих добавок и гидрофобизирующих воздухововлекающих или гидрофобизирующих газообразующих. Подобные комплексные добавки являются эффективными пластификаторами растворных и бетонных смесей, изготавливаемых на цементах различного химико-минералогического состава. Одновременно с высоким пластифицирующим эффектом комплексные добавки I группы изменяют структуру

и основные свойства растворов и бетонов в требуемом направлении. Применение добавок позволяет в 2...4 раза увеличить морозостойкость бетона, на 1...2 марки водонепроницаемость, повысить коррозионную стойкость [3]. Повышение прочности в результате снижения водосодержания позволяет сокращать расход цемента на 5...10 %. Растворные и бетонные смеси с комплексными добавками сохраняют заданную подвижность в течение длительного времени (2...3 ч), что является важным фактором при транспортировании и укладке бетона.

Следует отметить, что комплексные добавки I группы вследствие активного протекания адсорбционных процессов и химического взаимодействия с цементными минералами и продуктами их гидратации замедляют гидратацию и твердение цементных растворов и бетонов. Этот фактор необходимо учитывать при изготовлении бетонных и железобетонных конструкций, подвергаемых тепловой обработке. Время предварительного выдерживания бетона до начала ТВО должно составлять не менее 2...3 ч, а скорость подъема температуры не должна превышать 15...20 °С/ч. Для бетонов, изготавливаемых на обычных портландцементях, продолжительность тепловой обработки должна составлять не менее 12...13 ч, а для бетонов на шлако- и пуццолановых цементях – не менее 13...15 ч.

Рекомендуемые варианты и дозировки комплексных добавок I группы представлены в табл. 4.6.

Т а б л и ц а 4 . 6

Рекомендуемые варианты и дозировки комплексных добавок I группы

Назначение	Условное обозначение комплексов	Количество добавок в составе комплексных в расчете на сухое вещество, % от массы цемента
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки	ЛСТ+ (СНВ, КТП, С, ОП)	0,1...0,25 + 0,002...0,01
	ВРП-1+С	0,005...0,02 + 0,005...0,02
	(ЩСПК, ЩСПК-М2, СПД-М) + (СНВ, КТП, С, ОП)	0,1...0,3 + 0,002...0,01
	ЧСЦ+КТП	0,1...0,25 + 0,005...0,01
	ЛСТ+ (ЧСЦ, ЩСПК, ЩСПК-М2, СПД-М)	0,1...0,3 + 0,05...0,1
Пластифицирующие и газообразующие добавки	ЛСТ+ (136-41, 136-157М, ПГЭН)	0,1...0,3 + 0,05...0,1
Пластифицирующе-гидрофобизирующие и газообразующие добавки	(ГКЖ-К), ГКЖ-11, АМСР) + (ПГЭН, 136-41, 136-157М)	0,1...0,2 + 0,05...0,1
Пластифицирующе-гидрофобизирующие и воздухововлекающие добавки	(ГКЖ-10, ГКЖ-11, АМСР) + СНВ	0,1...0,2 + 0,005...0,02

Перспективным направлением в технологий бетонов является применение комплексных пластифицирующе-стабилизирующих добавок.

Эти добавки позволяют получать растворные и бетонные смеси с повышенной связностью, обладающие водоудерживающей способностью и нерасслаиваемостью.

Комплексные добавки II группы, представляющие собой смеси ПАВ и электролитов, позволяют регулировать подвижность растворных и бетонных смесей и улучшать структурно-механические свойства цементных материалов за счет активации процессов в гидратации и твердения в присутствии электролитов.

Применение добавок различных ПАВ в смеси с электролитами позволяет регулировать воздухововлечение, кинетику структурообразования и твердения, а также придавать бетонам специальные свойства (гидрофобность, высокую морозостойкость и др.)

Комбинируя электролиты и гидрофилизирующие ПАВ с учетом химико-минералогического состава цемента и условий твердения, возможно эффективно использовать их в условиях нормального твердения, при тепловлажностной обработке, а также при зимнем бетонировании.

Комплексные добавки на основе гидрофобизирующих ПАВ и электролитов, например, смеси сульфата натрия, ННК, ННХК и другие, с кремнийорганическими жидкостями используют для снижения замедляющего действия ПАВ, повышения прочности, морозостойкости и ликвидации высолов на изделиях.

При введении подобных добавок для увеличения морозостойкости используют гидрофобизацию его порового пространства и образования в нем условно-замкнутых демпфирующих газовых полостей за счет поверхностно-активной составляющей при одновременном снижении давления пара и соответственно температуры замерзания поровой жидкости, а также уменьшения микропористости бетона за счет введения электролитов. Это способствует получению бетонов высокой морозостойкости.

В технологии бетона широко применяются пластифицирующие добавки в сочетании с ускорителями ННХК, НН, ХК, НК, СП, ННК, Криопласт СП 15-1, Криопласт СП 15-2 и др. При сохранении требуемой подвижности бетонной смеси количество воды может быть сокращено на 10... 15 %. В ряде случаев при совместном введении ПАВ и электролитов отмечается увеличение подвижности смесей по сравнению с составами, содержащими только ПАВ. Снижение водопотребности растворных и бетонных смесей, и активация твердения в присутствии ускоряющих добавок позволяют снизить расход вяжущего на 10...15 % и получать бетоны высокой морозостойкости, водонепроницаемости и деформативности.

Известно, что ПАВ, адсорбируясь на зернах цемента, препятствует их гидратации. Хотя пленка ПАВ может быть моно- и бимолекулярной, но за

счет дальнедействующих вандерваальсовых сил она удерживает вблизи себя достаточно толстые слои воды. Пластифицирующий эффект ПАВ обеспечивается наличием между частицами гидродинамической смазки, способствующей снижению коэффициента внутреннего трения. Следует отметить, что прочность образцов с добавками ПАВ, как правило, ниже прочности эталонных образцов без добавок, так как продукты гидратации цемента оказываются экранированными адсорбционными пленками. Использование электролитов в качестве второго компонента комплексных добавок позволяет активизировать процессы гидратации и твердения вяжущих вследствие уменьшения ими критической концентрации мицеллообразования («высаливающий» эффект электролитов), а также снижать проницаемость адсорбционных пленок. Кроме того, совместное введение в бетонные смеси ПАВ и электролитов позволяет улучшить структурно-механические свойства цементного камня, способствует снятию внутренних напряжений (например, термических при тепловлажностной обработке бетона) и в конечном счете повышает его прочностные и деформативные характеристики, а также морозостойкость [24].

Рекомендуемые варианты и дозировки добавок 11 группы представлены в табл. 4.7.

Т а б л и ц а 4 . 7

Рекомендуемые варианты и дозировки добавок II группы

Назначение	Условное обозначение комплексов	Количество добавок в составе комплексных в расчете на сухое вещество, % от массы цемента
1	2	3
Пластифицирующие добавки и ускорители твердения	ЛСТ+ (СП, НН ₁ , ХК, НК, ННХК)	0,1...0,3 + 0,3...1,5
	ЛСТ + (НЧК, КЧНР) + СИ	0,1...0,2 + 0,1...0,2 + 0,5...1,5
	ЧСЦ + ХК	0,1...0,25 + 0,05...0,2
	УПБ + СИ	0,1...0,3 + 0,5...1,5
	(ЩСПК, ЩСПК-2М, СПД-М) + I (НК, СИ, ТНФ)	0,1...0,35 + 0,05...0,2
	(НЧК, КЧНР) + СН	0,1...0,15 + 0,5...1,5
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки, ускорители твердения	ЛСТ + СНВ + (СН, НК)	0,1...0,2 + 0,005...0,03 + 0,5...1,5
Гидрофобизирующие добавки, ускорители твердения	(ГКЖ-10.ГКЖ-11, АМСР) + НК	0,1...0,2 + 0,5...1,5
Пластифицирующие и газообразующие добавки, ускорители твердения	ЛСТ+ (ПГЭН, 136-41, 136-157М) + СН	0,1-0,15 + 0,05...0,1 + 0,5...1,5
Воздухововлекающие добавки и ускорители твердения	СНВ + (СН, НК, ННХК)	0,005...0,02 + 0,5...1,5

1	2	3
Газообразующие добавки и ускорители твердения	(ПГЭН, 136-41, 136-157 М) + НК	0,05...0,1 + 0,5...1,5
Воздухововлекающие добавки и ингибиторы коррозии стали	СНВ + (НН, ИНК)	0,005..0,02 + 0,5...1,5
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки, ингибиторы коррозии стали	ЛСТ+СНВ+ННК	0,1...0,15 + 0,01...0,03+ + 0,5...1,5
Замедлители схватывания и кольматирующие добавки	ЛСТ + (СА, ХЖ, НЖ, СЖ, НК)	0,15...0,25 + 0,5...2

Комплексные добавки III группы – смеси электролитов различного механизма действия [24] позволяют получить высокие технологические эффекты, например, сверхраннее схватывание, и обеспечивают полифункциональные действия (сочетания ускорителей твердения и ингибиторов коррозии арматурной стали). Широкое распространение комплексных добавок III группы получили при производстве бетонных работ в зимнее время.

Механизм действия электролитов – смесей добавок, не содержащих одноименных с вяжущими ионов, по классификации [24] (NaCl , KCl , Na_2SO_4) не отличается от механизма действия индивидуальных добавок этого класса и заключается в основном в изменении физико-механических свойств силикатных фаз цемента. Однако подобные смеси добавок довольно редко используются в производстве строительных растворов и бетонов.

Совместное введение в бетон добавок, содержащих и не содержащих с вяжущим одноименные ионы, оказывает влияние как на увеличение скорости растворения вяжущих и новообразований, так и на возрастание скорости возникновения зародышей кристаллизации вследствие «высаливающего» действия катиона кальция [24].

Для смесей добавок CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NaCl , NaNO_2 , характерно образование с C_3A и C_4AF двойных солей-гидратов. При совместном введении в вяжущие нескольких электролитов соответствующие реакции протекают параллельно, и двойные соли-гидраты могут выкристаллизоваться одновременно, хотя и с разными скоростями [9].

Подобные комплексные добавки известны и широко применяются в строительстве как для бетонов, твердеющих в нормальных условиях, так и для «холодных» бетонов.

Комплексные добавки IV группы представляют собой смеси на основе высокоэффективных пластификаторов, супер- и гиперпластификаторов.

В зависимости от назначения комплексных добавок к суперпластификаторам добавляют ускорители и замедлители схватывания и твердения, ингибиторы коррозии стали, лигносульфонаты, стабилизирующие, воздухововлекающие и пенообразующие добавки, противоморозные компоненты, а также минеральные добавки.

Широкое распространение в строительстве получили комплексные добавки на основе суперпластификаторов и ускорителей твердения (разработанные ранее С-3+СН; 10-03+СН; С-3+ННХК и современные «Полипласт», «Суперпласт», «Хидетал» и др.

Подобные добавки позволяют сокращать продолжительность набора бетоном требуемой прочности и режимы тепловлажностной обработки изделий.

Для снижения дорогостоящих суперпластификаторов в составе комплексных добавок и достижения равнопластичных смесей часть их заменяют сильными или умеренными пластификаторами (добавки «Динамике» и др.).

С целью повышения морозостойкости бетона применяются комплексные смеси на основе суперпластификаторов, воздухововлекающих добавок и ускорителей твердения (Хидетал Пб и др.).

Для повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций в агрессивных средах используются комплексные добавки, включающие суперпластификаторы, гидрофобизирующие, воздухововлекающие добавки и эффективные ингибиторы (нитрит натрия, тетраборат натрия, бихромат калия и др.).

Для увеличения времени сохранения подвижности растворных и бетонных смесей к суперпластификаторам добавляют замедлители схватывания и твердения (глюконат кальция, сахаросодержащие добавки и т.п.).

Комплексные добавки на основе суперпластификаторов являются наиболее эффективными и перспективными модификаторами, поскольку позволяют одновременно воздействовать на несколько характеристик бетонных смесей и бетонов, во многих случаях не связанных друг с другом и придающих растворам и бетонам высокие технологические свойства, прочность и долговечность.

В последнее десятилетие в технологии химического модифицирования цементных систем интенсивно развивается направление применения комплексных органоминеральных добавок, позволяющих получать высокотехнологичные растворные и бетонные смеси и бетоны высокой прочности и долговечности.

Вместе с тем в теории и практике применения многокомпонентных добавок, в состав которых входят супер- и гиперпластификаторы, возникает множество проблем, не позволяющих достаточно эффективно использовать комплексные модификаторы в технологии бетонов. Одной из ос-

новных проблем является получение товарных тонкодисперсных минеральных добавок, позволяющих при совместном их применении с суперпластификаторами (СП) получать высокие водоредуцирующие эффекты и одновременно выполнять функции компонента системы, связывающего гидратную известь в гидросиликатные структуры.

В настоящее время в производстве бетонов широко используются тонкодисперсные добавки – микрокремнезем (МК), дегидратированный каолин, реакционноактивные золы и др., позволяющие повышать прочность пластифицированных цементных систем на 60...80 % в зависимости от расхода цемента за счет снижения водосодержания и образования гидратных фаз в процессе взаимодействия микронаполнителей с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6]. Однако подобный технологический прием не решает в полной мере проблему получения высокопрочных бетонов по следующим причинам.

Во-первых, микрокремнезем и многие пуццолановые кремнеземсодержащие добавки снижают эффективность применения СП в цементных системах вследствие гидроксидирования поверхности тонкодисперсных минеральных частиц и частичного связывания жидкой фазы.

Во-вторых, микрокремнеземы, имеющие размер зерна от 0,1 до 1 мкм при наличии в системе значительно более крупных частиц цемента, имеющих средние размеры 10...30 мкм, не способны максимально уплотнить структуру и заполнять пустоты между частицами цемента и еще более крупными частицами песка. Таким образом, даже при содержании микрокремнезема в количестве до 20 % от массы цемента система остается разуплотненной. Это приводит к тому, что между частицами цемента, песка и микрокремнезема не создается благоприятных условий для сближения частиц уплотнения структуры и формирования контактов срастания.

Проблема повышения прочности цементных систем может быть успешно решена путем внесения в твердеющую систему дополнительного гидратационно активного компонента с размером зерна 3...7 мкм, способствующего максимальному уплотнению цементных материалов. Таким компонентом может являться тонкомолотая каменная мука плотных и прочных горных пород с показателем удельной поверхности 4500...5000 $\text{см}^2/\text{г}$. Минеральные порошки на основе прочных горных пород, имеющих низкое водопоглощение, в большей степени, чем цементы, подвержены разжижающему действию суперпластификаторов, следовательно, снижая общее водосодержание цементно-минеральной смеси, они позволяют достичь значительно больших показателей плотности и прочности цементных материалов, чем составы с микрокремнеземом и СП [12].

Повышение эффективности суперпластификаторов для ряда минеральных порошков в отличие от портландцементов может быть объяснено не только гидравлической инертностью минеральных частиц и неспособностью к связыванию значительного количества воды уже с первых секунд

водозатворения, но и возможностью усиления многоцентровой адсорбции молекул СП на мозаично заряженной поверхности частиц минеральных порошков (например гранита).

Более сложной задачей при назначении минеральных добавок в качестве микронаполнителей цементных систем является определение не только их реологической, но и реакционной активности по отношению к цементным системам с точки зрения связывания гидролизной извести и возможности образования контактов срастания по бездефектным поверхностям микрокристаллов, формирующихся на поверхности частиц цемента и микронаполнителя.

В наполненных цементных системах оптимальные условия для активации процессов твердения, агломерации и срастания частиц могут быть достигнуты применением активных микронаполнителей и уменьшением расстояний между частицами за счет оптимальной гранулометрии и снижения водосодержания. В этом случае между частицами, сближенными до минимальных расстояний, места контактов могут являться активными зонами кристаллизации, связывающими микрокристаллы, образующиеся на поверхности частиц в агрегаты и макрочастицы между собой.

В настоящее время не существует аналитических возможностей, которые позволили бы рассматривать гетерогенную цементную систему в одной модели. Очевидно, что свойства системы, оцениваемые в пределах одного структурного уровня, должны быть использованы в качестве исходных данных для оценки свойств системы на более высоком уровне.

В цементных системах в начальный период гидратации поверхность твердой фазы гидроксिलирована, поэтому образующимся зародышам кристаллизации, попавшим на поверхность сформированных микрокристаллов, не удастся войти в молекулярный контакт, которому препятствует зазор, заполненный жидкостью. В присутствии макромолекул суперпластификаторов этот процесс еще более замедляется, что приводит к снижению кинетики начального структурообразования. Однако рельеф поверхности минеральных частиц в реальности неоднороден и вблизи выступов скорость скольжения микрокристаллов снижается, что приводит к усилению связи с поверхностью и увеличению вероятности его закрепления.

При образовании агрегатов в объеме жидкости, хорошо смачивающей микрокристаллы, и при малых пересыщениях по фазообразующему веществу рост агрегатов замедляется вследствие длительного сохранения гидрозора между частицами. Примером тому является замедление схватывания цементных систем при постоянном перемешивании. Для активации образования межчастичных контактов необходимыми условиями являются высокое пресыщение, но фазообразующему веществу и сближение частиц для уменьшения гидрозора и обеспечения возможности межчастичного взаимодействия.

При кристаллизации вещества в зоне контакта развивается градиент концентрации, и она достигает максимального значения у входа в зазор, в пределах которого формируются контакты, приводящие впоследствии к образованию кристаллизационных мостов. Количество подобных контактов и кристаллизационных мостов между частицами вяжущего или вяжущего и микронаполнителя является одним из основных факторов, влияющих на кинетику структурообразования, повышение плотности и прочности цементных материалов.

В цементных системах достаточно сложно моделировать характер межчастичного взаимодействия и оценивать влияние структурной топологии, неоднородности химического состава поверхности цементного зерна и гранулометрического состава компонентов на прочность материала. В большинстве случаев эти показатели для цементов различных заводов-производителей и даже партий вяжущего имеют различные значения. Следовательно, рассматривая влияние органо-минеральных добавок на технологические и физико-технические свойства цементных систем, можно говорить лишь о некотором усредненном характере взаимодействия частиц цемента и микронаполнителей. Анализ минералогического состава микронаполнителей, продуктов гидратации модифицированных цементов, плотности и прочности наполненных материалов позволяет с некоторой степенью приближения оценить влияние кристаллизационной структуры на свойства цементных систем.

Основными топологическими характеристиками при исследовании гетерогенных неупорядоченных систем являются плотность упаковки элементов структуры с учетом локальных скоплений и число элементов, находящихся в ближайшем окружении. В наполненных цементных системах в процессе гидратации и твердения происходит непрерывное изменение состояния и топологии микроструктуры, характеризующееся развитием неупорядоченного структурообразования при кристаллизации в виде скоплений микро- и макрочастиц и наноструктур. Процесс изменения топологии цементных систем на растворах солей и слабых кислот. Разработаны комплексные добавки «Полипласт ШБ» и «Полипласт ЗМБ» на основе полиметиленафталинсульфонатов натрия и минеральных кремнеземистых компонентов. В большинстве случаев органо-минеральные добавки выпускаются в виде порошков, что значительно облегчает их транспортирование, хранение и применение в растворах и бетонах.

Основными эффектами, достигаемыми при введении добавок суперпластификаторов совместно с минеральными микронаполнителями, являются значительное снижение водосодержания смесей и создание благоприятных топологических условий в системах, наполненных тонкодисперсными порошками. При оптимальном количестве жидкости создаются условия для формирования межчастичных контактов при равномерном запол-

нении пустот между частицами песка и частицами тонкомолотых микронаполнителей. В присутствии минеральных порошков связывание воды затворения в системе происходит в меньшей степени, а активация начального структурообразования и последующего твердения происходит за счет топологического упрочнения и в дальнейшем вследствие кристаллизации гидратов из пересыщенных растворов не только на поверхности цементных частиц, но и на поверхности частиц минерального микронаполнителя. Количество последнего в цементных системах может составлять от 10 до 50 % от массы вяжущего в зависимости от гранулометрического состава и гидравлической активности.

Частицы минеральных добавок, полученных на основе тонкого помола природных материалов и горных пород, в большинстве случаев не связывают воду затворения в гидратные фазы в отличие от цементных частиц, вследствие чего в наполненных системах создаются условия, позволяющие с большей эффективностью использовать суперпластификаторы и снижать водосодержание смесей в отличие от составов с высоким содержанием цемента. Наполненные растворы и бетоны более пластичны и сохраняют подвижность в течение длительного периода, необходимого для укладки и уплотнения бетонных смесей.

В начальный период твердения в цементной матрице происходит интенсивное связывание жидкой фазы в метастабильные гидроалюминаты кальция с высоким содержанием воды в межслоевом пространстве. Кроме того, в присутствии большинства пластифицирующих добавок эти гидраты стабилизируются, вследствие чего задерживается перекристаллизация их в стабильную структуру гидроалюминатов кальция C_3AH_6 .

В наполненных цементных системах с высоким содержанием микронаполнителей образование гидроалюминатов кальция происходит в меньшей степени, и они, равномерно распределяясь между частицами наполнителя, не приводят к раннему загустеванию и схватыванию смесей. Иными словами, в системе создаются оптимальные реологические условия, позволяющие обеспечить высокие технологические параметры растворных и бетонных смесей.

Важным аспектом получения эффективных комплексных модификаторов является анализ механизмов, как индивидуального влияния компонентов добавок, так и всего комплекса в целом на процессы гидратации и твердения цементных материалов.

Цемент является сложной гидрагационной системой, весьма подверженной влиянию даже незначительных количеств химических добавок. Добавки органического происхождения в большинстве своем не изменяют состава продуктов гидратации цементных минералов и влияют в основном на скорость кристаллизационных и конденсационных процессов и структуру гидратов, в то время как неорганические модификаторы могут повли-

ять на изменение фазового состава продуктов гидратации цементного камня. Минеральные добавки в зависимости от их состава и химической активности изменяют скорость гидролиза и гидратации вяжущего, связывая образующиеся продукты, и в первую очередь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в гидратные фазы, повышающие прочность твердеющей системы.

Задача получения высокоэффективных комплексных модификаторов заключается в рациональном использовании особенностей влияния отдельных компонентов добавок на гидратацию цементных систем с целью достижения высоких многофункциональных эффектов.

Высокоактивные минеральные добавки, связывающие выделяющуюся при гидратации известь в гидратные фазы, например, микро-кремнеземы, значительно снижают эффективность пластификаторов в отличие от малоактивных и инертных минеральных добавок. В связи с этим большую реологическую эффективность суперпластификаторов в бетонных смесях можно обеспечить за счет использования тонкомолотых порошков прочных горных пород.

При использовании рядовых портландцементов, тонкодисперсных минеральных наполнителей, суперпластификаторов и активаторов твердения возможно повышение прочности бетона в 1,5...2 раза по сравнению с бетонами без каменной муки.

Вследствие высокой плотности и прочности бетонов с тонкодисперсными микронаполнителями значительно повышаются эксплуатационные характеристики цементных материалов: непроницаемость, коррозионная стойкость, солестойкость, морозостойкость и т.д. Для повышения эксплуатационных свойств бетонов высоких классов по прочности в качестве наполнителей целесообразно использовать каменную муку прочных и плотных пород. С использованием каменной муки менее плотных пород и минеральных отходов производства, таких как карбонатные и другие виды техногенных шламов, могут быть значительно улучшены технологические характеристики растворных и бетонных смесей и прочностные свойства растворов и бетонов средних классов по прочности.

Наряду с разработкой многокомпонентных модификаторов, составляющие которых в большинстве случаев не взаимодействуют друг с другом, развивается направление по созданию полифункциональных модификаторов, получаемых путем изменения структуры их молекул и встраивания в нее фрагментов иной природы.

В работах В.Т. Батракова отмечается, что применение олигомернополимерного ряда различного состава и строения позволяет регулировать процессы гидратации и твердения цементных систем, технологические свойства растворных и бетонных смесей и физико-химические свойства растворов и бетонов.

Направленное изменение свойств цементных материалов зависит от структуры вводимых химических соединений, вида и активности функциональных групп и радикалов, конформационного строения молекул, длины цепи и молекулярной массы. К таким соединениям относятся модификаторы пластифицирующе-стабилизирующего и другого полифункционального действия, разработанные на основе поликарбоксилатов [5].

Рекомендуемые варианты и дозировки комплексных добавок IV группы представлены в табл. 4.8.

Т а б л и ц а 4 . 8

Рекомендуемые варианты и дозировки
комплексных добавок IV группы

Назначение	Условное обозначение комплексов	Количество добавок в составе комплексных в расчете на сухое вещество, % от массы цемента
Пластифицирующие добавки	С-3 + ЛСТ	0,3...0,45 + 0,15...0,25
	10-03 + ЛСТ	0,3...0,45 + 0,15...0,25
	С-3 + (ЛСПК, ЩСПК-2М, СПД-м, ЧСЦ)	0,35...0,45 + 0,15...0,25
	С-3 + ЛСТ + (ГКЖ-10, ГКЖ-11)	0,3...0,45 + 0,15...0,25 + 0,1...0,2
Пластифицирующие ивоздухововлекающие добавки	С-3 + (СНВ, КТП)	0,5...0,7 + 0,002...0,01
	10-03 + (СНВ, КТП)	0,5...0,7 + 0,002...0,01
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки	С-3 + ЧСЦ + (СНВ, КТП)	0,35...0,45 + 0,15...0,25 + 0,002...0,01
	10-03 + ЛСТ + (СНВ, ТП)	0,35...0,45 + 0,15...0,25 + 0,002...0,01
Пластифицирующие добавки и ускорители твердения	С-3 + (СИ, ННХК)	0,35...0,45 + 0,3...1,5
	10-03 + (СН, ННХК)	0,35...0,45 + 0,3...1,5
	С-3 + (ЛСТ, ЧСЦ) + СН	0,35...0,45 + 0,15...0,2 + 0,3...1,5
	10-03 + ЛСТ + (СН, НХК)	0,35...0,45 + 0,15...0,2 + 0,3...1,5
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки, ингибиторы коррозии стали	С-3 + СНВ + Н11	0,5...0,7 + 0,002...0,01 + 0,5...1,5
	С-3 + ГКЖ-10 + БХК	0,3...0,45 + 0,1...0,2 + 0,3...0,5
	10-03 + СНВ + ТБН	0,5...0,7 + 0,002...0,01 + 0,2...0,5
	10-03 + ГКЖ-10 + НН	0,3...0,45 + 0,1...0,2 + 0,5...1,5

В последние годы в нашей стране разработаны новые высокоэффективные комплексные добавки на основе суперпластификаторов. Производители «Полипласт», «Суперпласт» и др.

Ниже представлены некоторые другие варианты комплексных добавок для растворов и бетонов.

Дефомикс – комплексный продукт на основе натриевых солей полистиленафталинсульфоокислот и пеногасителей (воздухоподавляющего компонента). Добавка поставляется в виде водорастворимого порошка коричневого цвета или водного раствора темно-коричневого цвета, имеющего концентрацию не менее 32 %. Обеспечивает снижение воздухововлечения в бетонную смесь до 0,8...1 %. Дозировка – 0,4...0,8 % от массы цемента.

С-3М-15 – комплексный продукт на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфоокислот и противоморозного компонента на основе формиата натрия. Добавка поставляется в виде водорастворимого порошка коричневого цвета или водного раствора темно-коричневого цвета, имеющего концентрацию не менее 32 %. Добавка не содержит едких веществ, содержание хлорид-ионов не более 0,1 %. Обеспечивает нормативный набор прочности при температуре до 15 °С. Дозировка – 1, 1,5 и 2,5 % от массы цемента соответствует температуре окружающего воздуха: –5, –10 и –15 °С.

Гексанит – комплексная добавка на основе компонентов пластифицирующего действия и ускорителей схватывания. Обеспечивает набор прочности бетона в суточном возрасте до 80 % от проектной. Добавка в виде порошка вводится в смесь сухих компонентов смеси.

Дозировка – 7,5 % от массы цемента.

Биотех-НМ – многофункциональная добавка на основе пластификаторов, ускорителей твердения и других компонентов, повышающих морозостойкость и водонепроницаемость бетонов и строительных растворов. Применяется с бездобавочным портландцементом. Добавка в виде порошка вводится в смесь сухих компонентов смеси. Рекомендуемая дозировка – 1,5...2,5 % от массы цемента.

Реомикс 405 – смесь пластификатора (лигносульфонатов) и ускорителей на основе хлоридов. Может использоваться как противоморозная добавка, обеспечивая твердение бетона при температуре до 10 °С. Темно-коричневая жидкость плотностью 1340 кг/м³; содержание хлоридов – 0,75 % от массы цемента. Не рекомендуется использовать с высокоглиноземистыми цементами. Дозировка – 1,7 л на 100 кг цемента при температуре окружающего воздуха выше –4 °С и 3,4 л при температуре от –4 до –7 °С.

ЛМГ-П-1 – комплексная добавка для бетонов, используемая как ускоритель-пластификатор, воздухововлекающая добавка и как сильно пластифицирующая добавка II группы, обеспечивающая набор прочности без

пропарки за 24...36 ч в зависимости от качества цемента. Повышение подвижности от 2...4 см до 12...18 см без снижения прочности изделия, водопоглощение – 7...12 %. Добавка поставляется в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 0,5...0,7 % от массы вяжущего.

Универсал П-2 – комплексная добавка для бетонов, используемая как ускоритель-пластификатор-ингибитор, воздухововлекающая добавка и как сильно пластифицирующая добавка 11 группы, обеспечивающая набор прочности без пропарки за 24...36 ч в зависимости от качества цемента. Повышение подвижности от 2...4 см до 12...19 см без снижения прочности изделия, снижение водопоглощения на 7...12 %. Добавка поставляется в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 0,5...0,6 % от массы вяжущего.

Универсал П-4 – комплексная добавка для бетонов, используемая как ускоритель-пластификатор-ингибитор, воздухововлекающая добавка и как сильно пластифицирующая добавка I группы, обеспечивающая набор прочности без пропарки за 24...36 ч в зависимости от качества цемента, повышение прочности бетона на 40...60 %, повышение подвижности от 2...4 см до 21 см без снижения прочности изделия, снижение водопотребности бетонной смеси до 20 %, снижение водопоглощения на 7...12 %. Добавка поставляется в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 0,5...1,0 % от массы вяжущего.

Хидетал П-5 – комплексная добавка для бетонов, используемая как ускоритель-пластификатор, воздухововлекающая добавка и как суперпластификатор, обеспечивающая набор прочности без пропарки за 24 ч в зависимости от качества цемента от 65 до 75 % прочности от нормируемой (на третьи сутки 100 % прочности от нормируемой), повышение подвижности от П1 до П5 (см. ГОСТ 10181–2000) без снижения прочности изделия, снижение водопоглощения бетонной смеси до 23 %. Добавка поставляется в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 0,5...0,7 % от массы вяжущего.

Хидетал П-6 – комплексная добавка для бетонов с высокими требованиями по морозостойкости и водонепроницаемости (бетоны для дорожного строительства), используемая как пластификатор III группы, обеспечивающая повышение подвижности от П1 до П3 см без снижения прочности изделия, морозостойкости с F150 до F300 (см. ГОСТ 10060.1–95, ГОСТ 26134–84), водонепроницаемости с W8 до W18 (см. ГОСТ 12730.5–84). Добавка поставляется в виде порошка, в бетоносмеситель вводится в сухом виде. Рекомендуемая дозировка – 0,2...0,4 % от массы вяжущего.

Хидетал П-7 – комплексная добавка для бетонов, используемая как ускоритель-пластификатор, уплотняющая добавка и как пластификатор III группы, обеспечивающая набор прочности без пропарки за 24 ч в зависимости от качества цемента от 65 до 75 % прочности от нормируемой (на вторые сутки 100 % прочности от нормируемой), повышение подвижности

от П1 до П3 см без снижения прочности изделия, повышение средней плотности бетона до 2650 кг/м^3 (в зависимости от дозировки). Добавка поставляется в виде порошка. Рекомендуемая дозировка – 0,3...0,5 % от массы вяжущего.

Хидетал-9g – комплексная добавка для бетонов используется как ускорители пластификатор. Дозировка добавки 0,3...0,7 % от массы цемента в расчете на сухое вещество.

Лигнопан Б2 – комплекс на основе пластифицирующих компонентов и ускорителей твердения для бетонов и растворов. Продукт на основе лигносульфонатов и неорганических солей; не содержит хлоридов, не вызывает коррозии арматуры и бетона. Добавка поставляется в виде порошка или раствора 30-процентной концентрации. Дозировка – 0,6...1,5 % от массы цемента.

ПФМ-НЛК – смесь суперпластификатора с воздухововлекающим и гидрофобизирующим компонентами. Обеспечивает получение при соответствующем подборе состава бетонной смеси литых бетонов с повышенной влагонепроницаемостью, трещиностойкостью, морозостойкостью (до 400 циклов и более). Применяется для изготовления сборных и монолитных железобетонных конструкций, зданий и сооружений различного назначения. Рекомендуемая дозировка – 0,3...0,7 % от массы цемента.

Бенотех Уником – смесь пластификатора, кремнийсодержащей составляющей и других соединений. Обеспечивает повышение прочности бетона на 50...80 %; выпуск материалов марки по водонепроницаемости W14 и выше, по морозостойкости F300-500; уплотнение структуры бетонов и растворов, повышая их непроницаемость; увеличение подвижности с П1 до П5 (от П1 до П4); увеличение сульфатостойкости бетонов в 1,3 раза. Не снижает защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре и не образует высолов.

В настоящее время в строительстве широко применяются комплексные добавки системы «*Релаксол*». Эта система включает более 20 вариантов и комбинаций химических добавок, предназначенных для решения разнообразных задач в производстве товарного бетона, железобетонных изделий, бетонов специального назначения, ячеистых бетонов автоклавного и неавтоклавного твердения и сухих строительных смесей.

Внутри системы в зависимости от назначения добавки разделены на 3 группы.

1. *Техно* – добавки этой группы предназначены для изготовления бетонных смесей и изделий без предъявления к ним специальных свойств. Эти добавки позволяют повысить марку бетона или снизить расход цемента, сократить длительность укладки, а также нивелируют негативное влияние нестабильного качества других компонентов бетона. Внутрикласовые добавки позволяют понизить температуру и время термообработки изде-

лий в заводских условиях или вообще избежать термообработки (Темп 1, Темп 2, Темп 3), а также производить бетонные смеси в зимнее (Лидер) и летнее время с обеспечением сохранности подвижности (Темп 4, Норма).

2. *Спец* – добавки этой группы предназначены для производства специальных видов бетонных смесей и изделий из железобетона. Применяются при изготовлении:

1) высокопрочных бетонов, при этом снижается водопотребность, обеспечиваются высокие технологические свойства бетонной смеси, низкое содержание вовлеченного воздуха (Универсал В, Супер, Супер М, Универсал ВМ, Супер ПК);

2) массивных бетонных конструкций для регулирования сроков схватывания и твердения бетона, замедления начального темпа тепловыделения, снижения водосодержания и расхода цемента (Темп 4, Супер, Норма, Супер ПК);

3) гидротехнических бетонов с высокими показателями водонепроницаемости (W6...W16), морозостойкости (F100...F300), истираемости, термической стойкости, сопротивления агрессивным воздействиям (Универсал В, Супер М, Универсал ВМ);

4) бетонов для дорожных и аэродромных покрытий плотной структуры, повышенной водонепроницаемости и морозостойкости (Норма, Супер, Супер М, Универсал Б, Универсал В, Универсал ВМ);

5) вибропрессованных мелкоштучных элементов, при этом снижается водопотребность и повышается удобоукладываемость бетонной смеси, повышаются плотность, прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, истираемость бетона и сокращается продолжительность виброуплотнения (Универсал А, Универсал Б, Норма, Супер, Супер М, Супер ПК);

б) торкрета – бетона с высокой адгезией бетонной смеси к поверхности торкретирования, быстрыми темпами схватывания и твердения бетона (Супер М, Супер ПК).

3. *Цемент* – добавки, которые используются при производстве цемента как разжижители шлама, интенсификаторы помола, регуляторы нормальной густоты и сроков схватывания. Они повышают марку цемента, позволяют изготавливать быстротвердеющие цементы низкой водопотребности. Применяются для изготовления специальных видов цемента – высокомарочных, гидроизоляционных, безусадочных и т.д. (Релаксол-Цемент, Релаксол-Клинкер).

Комплексные добавки V группы представляют собой сложные многокомпонентные смеси, предназначенные для придания растворам и бетонам специальных и защитных свойств [10]. К этой группе добавок относятся битумные эмульсии и эмульсосуспензии, обладающие гидрофобнопластифицирующим действием и применяющиеся для повышения непроницаемости бетона. В состав битумной эмульсии входит битум, эмульга-

тор – 5 % (СДБ и др.) и вода – 45 %. Эмульсосуспензия содержит 45 % битума, 2 % эмульгатора и 53 % каолиновой суспензии.

Добавки на основе битума вводят в бетонную смесь в количестве 5...7 % от массы цемента. Для улучшения свойств битумных эмульсий применяются твердые порошкообразные эмульгаторы. Комплексные добавки, состоящие из эмульгатора или выравнивателя (вещества, способствующие равномерному распределению одного компонента в другом), гидрофобизатора (СНВ и др.) и тонкодисперсных гидрофильных порошков (бентонитовая глина, минеральные шламы и др.), применяются для стабилизации свойств литых бетонных смесей, а в смеси с суперпластификаторами для получения литых, не расслаивающихся бетонных смесей [3].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 24211–2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия [Текст]. – М., 2003.
2. ГОСТ 30459–2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Методы определения эффективности. – М., 2003.
3. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2002.
4. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / В.Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Технопроект, 1998.
5. Батраков, В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы [Текст] / В.Г. Батраков // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 5–7.
6. Высокопрочный бетон на основе элементов нанотехнологии по методу золь-гель [Текст] / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, А.М. Сычева // Материалы X академ. чтений РДАСН. – Пенза; Казань, 2006. – С. 8–10.
7. Горшков, В.С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков [Текст] / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985. – 273 с.
8. Добавки в бетон [Текст]: справ. пособие / В.С. Рамачандран [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988.
9. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками [Текст] / Г. Добролюбов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1983.
10. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях [Текст] / С.П. Алексеев, В.Б. Ратинов, Н.К. Розенталь, Н.М. Кашурников. – М.: Стройиздат, 1985.
11. Казанский, В.М. О коэффициенте насыщения воды при ее замораживании в капиллярно-пористых телах [Текст] / В.М. Казанский, И.Д. Кошелева, Л.И. Ткачева, И.Д. Гаценко // Промышленная теплотехника. – 1980. – №2. – С. 38–42.
12. Калашников, В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов [Текст]: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук / В.И. Калашников. – Воронеж, 1996.
13. Касторных, Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы [Текст]: учеб.-справ. пособие / Л.И. Касторных. – Ростов н/Д.: Феникс, 2005.
14. Кисловский, Л.Д. Структура и роль воды в живом организме [Текст] / Л.Д. Кисловский. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1966.

15. Коренькова, С.Ф. Основы и концепция утилизации химических осадков промстоков в стройиндустрии. [Текст] / С.Ф. Коренькова, Т.В. Шеина. – Самара: Изд-во Самар. гос. строит, ун-та. 2004.
16. Красильников, К.Г. Фазовые переходы вода – лед в порах цементного камня и бетона [Текст] / К.Г. Красильников, А.Ф. Тарасов // Физико-химические исследования бетонов и их составляющих. – Вып. 17. – М., 1975. – С. 100.
17. Кузнецова, Т.В. Аллюминатные и сульфаноминатные цементы [Текст] / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986.
18. Кунцевич, О.В. Бетоны высокой морозостойкости для сооружений Крайнего Севера [Текст] / О.В. Кунцевич. – Л.: Стройиздат, 1989.
19. Миронов, С.А. Бетоны, твердеющие на морозе [Текст] / С.А. Миронов, А.В. Лагойда. – М.: Стройиздат, 1974.
20. Миронов, С.А. Теория и методы зимнего бетонирования [Текст] / С.А. Миронов. – М.: Стройиздат, 1975.
21. Мчедлов-Петросян, О.П. Гидратация и твердение цемента [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян // Цемент. – 1980. – № 12. – С. 10–11.
22. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий (к СНиП 3.09.01–85) [Текст]. – М.: Стройиздат, 1989.
23. Пинскер, В.А. Морозостойкость стеновых материалов в условиях Крайнего Севера. Пути и способы повышения эффективности и долговечности бетона и железобетонных конструкций [Текст] / В.А. Пинскер. – Л., 1977.
24. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон. [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.Н. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989.
25. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций. – М.: Стройиздат, 1986.
26. Рекомендации по применению добавок суперпластификаторов в производстве сборного и монолитного железобетона. – М.: НИИЖБ; ЦНИИОМТП, 1987.
27. Руководство по применению бетонов с противоморозными добавками. – М.: Стройиздат, 1978.
28. Самойлов О.В. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов [Текст] / О.В. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
29. Тараканов О.В. Бетоны с модифицирующими добавками на основе вторичного сырья [Текст] / О.В. Тараканов. – Пенза: ПГУАС, 2005.
30. Таубе П.Р. Изменение дисперсности цемента при его гидратации в присутствии добавок [Текст] / П.Р. Таубе, Ю.М. Чумаков, В.Б. Ратинов // Цемент. – 1980. – № 1. – С. 10–11.

31. Теличенко, В.И. Технология возведения зданий и сооружений [Текст] / В.И. Теличенко, О.М. Терентьев, А.А. Лapidус. – М.: Высшая школа, 2004.

32. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8–12.

33. Химические и минеральные добавки в бетон / под ред. А.В. Ушерова-Маршака. – Харьков: Колорит, 2005.

34. Шейкин, А.Е. Цементные бетоны высокой морозостойкости [Текст] / А.Е. Шейкин, Л.М. Добшиц. – Л.: Стройиздат, 1989.

35. Эффективные сухие и строительные смеси на основе местных материалов [Текст] / В.С. Демьянова [и др.]. – М.: Изд-во АСВ, 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ	4
2. ДОБАВКИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА БЕТОННЫХ И РАСТВОРНЫХ СМЕСЕЙ.....	5
2.1. Пластифицирующие добавки.....	5
2.2. Механизм действия пластифицирующих добавок	5
2.3. Водоредуцирующие добавки	23
2.4. Техничко-экономическая эффективность применения пластифицирующих добавок	24
2.5. Добавки стабилизирующие и регулирующие сохраняемость подвижности строительных растворов и бетонных смесей	27
2.6. Добавки увеличивающие воздухо- (газо) содержание.....	30
3. ДОБАВКИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ	41
3.1. Добавки, регулирующие кинетику твердения	41
3.2. Добавки, повышающие прочность растворов и бетонов	57
3.3. Добавки, снижающие проницаемость растворов бетонов.....	58
3.4. Добавки, повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре.....	60
3.5. Добавки, повышающие морозостойкость бетона	62
3.6. Добавки, повышающие коррозионную стойкость строительных растворов и бетонов	63
3.7. Расширяющие добавки	65
4. ДОБАВКИ, ПРИДАЮЩИЕ БЕТОНАМ И РАСТВОРАМ СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	71
4.1. Противоморозные добавки.....	71
4.2. Гидратация цемента при отрицательных температурах	92
4.3. Механизм действия противоморозных добавок	97
4.4. Влияние противоморозных добавок на формирование структуры цементных композиций	103
4.5. Твердение цементных материалов с противоморозными добавками	107
4.6. Влияние противоморозных добавок на основные свойства цементных растворов и бетонов	118
4.7. Гидрофибирующие добавки.....	124
5. МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ	129
5.1. Активные минеральные добавки.....	131
5.2. Активные минеральные добавки, обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью	133
6. КОМПЛЕКСНЫЕ ДОБАВКИ	135
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	152

Научное издание

Тараканов Олег Вячеславович

ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ В РАСТВОРЫ И БЕТОНЫ

Монография

В авторской редакции

Верстка Т.А. Лильп

Подписано в печать 15.01.16. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 9,07. Уч.-изд.л. 9,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 43.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.