Боцман Л.Н., канд. техн. наук, доц.,
Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Ищенко А.В., аспирант,
Боцман А.Н., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕТОНА ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДОБАВОК*

lora80@list.ru

Основным способом придания необходимых свойств бетонных смесей и бетонов является введение различных добавок. Одна и та же добавка по ее влиянию на разные фазы цемента может быть отнесена к различным классам. В статье проведен обзор существующих видов добавок, а также приведена номенклатура наиболее изученных и широко применяемых в отечественной промышленности добавок в соответствии с ГОСТ 24211–2003. Наряду с этим представлена их классификация по механизму действия на процессы твердения минеральных вяжущих веществ в бетонах. Изучено влияние различных видов добавок на процессы гидратационного твердения цемента с учетом особенностей их состава.

Ключевые слова: *эффективность бетона, добавки, вяжущие вещества, механизм твердения, , новообразования, гидратация.*

Введение. Задача повышения эффективности и качества бетона и изделий на его основе является актуальной и не может быть успешно решена без использования в технологии производства бетона добавок различной природы [1, 2].

Термин «добавка», как хорошо известно, охватывает химические и минеральные вещества неорганической и органической природы, растворимые и нерастворимые, инертные и реакционноспособные, жидкие и твердые, в т.ч. в дисперсном состоянии [3]. Систематика добавок построена, в основном, по признакам и достигаемым технологическим эффектам [4].

Основная часть. В мировой практике в настоящее время нет единой классификации добавок к цементам и бетонам. В разных странах разработаны свои классификационные схемы. В основе этих схем лежит стремление авторов облегчить правильный выбор добавок для бетонов или растворов в соответствии с их назначением. В нашей стране в соответствии с ГОСТ 24211–2003 наиболее изученные и широко применяемые добавки, применяемые для модифицирования свойств бетонов и растворов в зависимости от основного эффекта действия подразделяют на следующие группы:

Первая группа – это добавки регулирующие свойства готовых к употреблению бетонных и растворных смесей. К ним относятся: пластифицирующие (суперпластификаторы, сильнопластифицирующие, среднепластифицирующие, слабопластифицирующие); стабилизирующие; регулирующие сохраняемость бетонных смесей (замедляющие и ускоряющие схватывание); поризующие (воздухововлекающие, пенообразующие, газообразующие) [5].

Вторая группа объединяет добавки регулирующие кинетику твердения бетона – замедляющие и ускоряющие твердение.

К *третьей группе* добавок относят добавки, повышающие прочность и (или) коррозионную стойкость, морозостойкость бетона [6] и железобетона, снижающие проницаемость бетона – водоредуцирующие I, II, III и IV групп, кольматирующие, газообразующие, воздухововлекающие, повышающие защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре (ингибиторы коррозии стали) [7].

Добавки, придающие бетону специальные свойства, входят в четвертую группу добавок – противоморозные (обеспечивающие твердение при отрицательных температурах); гидрофобизирующие I, II и III групп; биоцидные; полимерные.

С середины прошлого столетия в нашей стране находят все большее применение кремнийорганические гидрофобизаторы, чем можно объяснить активное их производство. Они выпускаются в качестве водных растворов, в которых содержится около 30 % твердого вещества [8].

Успешное использование находят кремнийорганические гидрофобизаторы метилсиликонат натрия, известный в торговле под названием ГКЖ-11, и этилсиликонат натрия – ГКЖ-10. Также для создания устойчивых водооталкивающих и гидроизоляционных покрытий могут быть использованы полиорганосилоксаны. Их получают в результате реакции гидролиза алкил- и арилхлорсиланов и их композиций с

большим количеством воды низкой температуры [9].

Не менее высокими гидрофобизирующими характеристиками обладает кремнийорганическая жидкостьГКЖ-94 (полиэтилгидросилан) и ГКЖ-94 М (полиметилгидросилоксан). Она выпускается отечественным производителем в виде чистого маслянного концентрата, а также в виде 50 %-ной эмульсии. Сравнивая свойства обычного гидрофобного цемента с добавкой органических гидрофобизаторов и цемента с аналогичными характеристиками, полученного при введении добавки ГКЖ-94, можно заметить, что цемент, гидрофобизированный кремнийорганичекой жидкостью ничем не уступает лучшим образцам М. И. Хигеровича и Б. Г. Скрамтаева. Так при использовании минимальной дозировки 0,04 % жидкости ГКЖ-94 можно получить качественный гидрофобный цемент, что составляет в 2,5 раза меньше минимальной дозировки органических гидрофобизаторов, необходимых для придания цементу гидрофобных свойств. Бетон, гидрофобизированный жидкостью ГКЖ–94, будет отличаться более высокой химической устойчивостью и водоотталкивающей способностью, сохраняя пригодность в течение длительного срока эксплуатации в агрессивных средах [10].

Также добавки систематизируются на классы по механизму действия на процессы твердения минеральных вяжущих веществ в бетонах с дальнейшей дифференциацией по группам. Далее все добавки в зависимости от состава подразделяются на индивидуальные и комплексные. Эти последние добавки рассматриваются как сочетания индивидуальных. Таким образом, классификация комплексных добавок не носит самостоятельного характера, а является производной от основной.

Добавки первого класса – электролиты, изменяющие растворимость вяжущих веществ.

К добавкам, механизм действия которых в большой мере определяется их воздействием на C_3S и β-C_2S цемента, принадлежат многие сильные и слабые электролиты, в том числе соли, гидролизующиеся с повышением pH среды, и щелочи, а также неэлектролиты [11]. Таким образом, хотя в цементе эффект действия добавок первого класса часто маскирует тем, что те же вещества в отношении алюминийсодержащих фаз цемента выступают как добавки второго класса, добавки первого класса играют очень важную роль в интенсификации процессов гидратационного твердения моно- и полиминеральных вяжущих, причем их эффект должен считаться универсальным. Поскольку взаимодействие алюминийсодержащих фаз цемента даже с весьма активными добавками растянуто во времени, частично все добавки электролитов более или продолжительно сохраняются в жидкой фазе цементного теста и изменяют растворимость алита и белита, если только они не вступают в химические реакции с продуктами их гидратации [12].

Кроме того, некоторые добавки (электролиты и неэлектролиты) практически не взаимодействуют ни с алюминатными и алюмоферритными, ни с силикатными фазами цемента и поэтому влияют на его твердение только как добавки первого класса.

Добавки второго класса, реагирующие с вяжущими веществами с образованием труднорастворимых или малодиссоциированных соединений

Добавки второго класса весьма многочисленны и оказывают существенное влияние на процессы гидратационного твердения цемента. По существу, почти все электролиты в определенных условиях (например, при повышении их концентрации или изменении температуры) могут химически взаимодействовать с составляющими портландцементного клинкера или продуктами его гидратации, причем даже те из них, которые были отнесены ранее к добавкам первого класса в силу того, что они медленно реагируют с C_3A и C_4AF. Кроме того, по принципу участия в реакции с вяжущими или продуктами их гидратации к добавкам второго класса следует причислить спирты, амины и органические кислоты [13]. Таким образом, в общей систематике добавки второго класса наиболее представительны. Поэтому их дифференциацию следует провести весьма тщательно, выбрав для этой цели признаки, связанные как с типом химического взаимодействия, так и с влиянием продуктов реакции на процессы твердения и структурно-механические свойства бетона. По-видимому, этому требованию отвечает деление добавок второго класса на две группы – добавки, участвующие с вяжущими или продуктами их гидратации: а) в реакциях присоединения; б) в обменных реакциях [14].

Добавки третьего класса – готовые центры кристаллизации (кристаллические затравки)

Влияние добавок третьего класса на процессы твердения вяжущих поддается качественному теоретическому анализу. Как известно, из всех этапов процесса кристаллизации наиболее затруднительно возникновение новой фазы из пересыщенного раствора. Кристаллические затравки облегчают выделение новой фазы из пересыщенных растворов и поэтому их введение целесообразно прежде всего тогда, когда ско-

рость процесса кристаллизации новообразований определяет скорость твердения вяжущего [15]. Следовательно, прямой ускоряющий твердение эффект от применения затравок зависит от типа вяжущего: если оно принадлежит к первому типу (как, например, строительный гипс), скорость процесса твердения которого в течение достаточно длительного периода времени (по отношению ко всему времени твердения) лимитируется стадией кристаллизации как самой медленной, то затравки выступают как сильные ускорители, если же оно принадлежит ко второму типу (как, например, составляющие цемента, процесс твердения которых вскоре после их затворения водой лимитирует стадия растворения исходной фазы, на которую добавки готовые центры кристаллизации непосредственно не влияют), то их введение не может сколько-нибудь заметно ускорить процесс твердения. Таким образом, добавки – готовые центры кристаллизации – либо не могут заметно ускорить процессы твердения вяжущих (когда речь идет об основных составляющих портландцементного клинкера), либо, ускоряя процесс твердения полугидрата сульфата кальция, снижают конечную прочность материала [16].

Добавки четвертого класса – органические поверхностно-активные вещества

Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ) хотя и были предложены в качестве добавок позднее, чем добавки электролитов, но быстро и чрезвычайно успешно вошли в мировую строительную практику, причем открываются все новые области их применения [17].

Анализ показывает, что большинство известных добавок в бетоны либо целиком состоят из органических продуктов, либо последние входят составной частью в комплексные добавки [18]. Столь большая популярность ПАВ вполне понятна: будучи введенными в малых концентрациях (обычно в количестве десятых долей процента), они значительно изменяют свойства бетонов, а иногда и придают ему некоторые новые.

В последнее время наиболее часто используются гидрофобизирующие добавки, к основным видам которых можно отнести органические поверхностно-активные вещества и кремнийорганические гидрофобизаторы.

К первому виду относятся высшие предельные и непредельные органические кислоты (RCOOH) и их водорастворимые соли со щелочными металлами (RCOONa и т.п.), называемые мылами. К таким гидрофобизаторам принадлежат стеариновая, пальмитиновая и олеиновая кислоты, смесь нафтеновых кислот (асидол), абиетиновая кислота (канифоль) и их технические мыла (обычно натриевые) – твердые хозяйственные мыла, жидкое олеиновое мыло, мылонафт и канифольное мыло [19].

Наиболее распространенными представителями второго вида являются кремнийорганические соединения типа полиалкилсиликонатов и алюмосиликонатов щелочных металлов, а также полиалкилгидросиликонатов. Это связано с тем, что они способны химически связываться с продуктами гидратации цемента в результате обменных реакций с гидроксидом кальция с образованием гидрофобной водооталкивающей пленки [20].

Комплексные добавки

Анализ результатов исследования и применения добавок в бетон показывает, что во многих практически важных случаях наиболее перспективны комплексные добавки. Преимущества подобных добавок перед однокомпонентными столь велики, что, по нашему глубокому убеждению, в ближайшее время они почти полностью вытеснят последние из сферы строительного производства, причем уже сейчас это «наступление» комплексных добавок на индивидуальные идет весьма успешно [21].

Существует ряд причин, по которым однокомпонентные добавки в бетон, несмотря на простоту их изготовления и технологичность при использовании, уступают многокомпонентным. Одна из них заключается в том, что комплексные добавки, как правило, обладают полифункциональностью действия, а также существенно усилить и углубить какой-либо эффект, предельно достигаемый при введении однокомпонентной добавки [22].

При введении комплексных добавок удается резко уменьшить или практически полностью устранить нежелательное побочное действие каждой составляющей комплексной добавки. Например, применение комплексной добавки (ПАВ и электролита) устраняют нежелательное побочное действие электролитов – увеличение гигроскопичности бетонов.

Еще одно достоинство комплексных добавок – возможность с их помощью добиться в ряде случаев большей универсальности их действия, под которой понижается практическая независимость получаемого эффекта от химико-минералогического состава цемента и, в известной мере, от состава бетонной смеси [23].

Перечисленные преимущества комплексных добавок объясняют пристальное внимание к ним исследователей и практических работников [24]. Об этом же свидетельствует и зарубежный опыт. Анализ патентной литературы, периодической печати и фирменных проспектов показы-

вает, что подавляющее большинство выпускаемых добавок – комплексные.

Выводы. Основным способом придания необходимых свойств бетонных смесей и бетонов является введение различных добавок. На сегодняшний день бетон превращается во все более сложный композиционный материал, благодаря новым добавкам, свойства которого могут намного превосходить комбинацию свойств компонентов. Одна и та же добавка по ее влиянию на разные фазы цемента может быть отнесена к различным классам. Учитывая ряд преимуществ комплексных добавок перед индивидуальными, можно отметить наибольшую распространенность их применения в отечественной и зарубежной промышленности.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №14-41-08024; с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Макшиева Е. А. Современное строительство с современными добавками // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2005. № 12. С. 16.

2. Изотов В.С., Ю.А. Соколова Химические добавки для модификации бетона: монография. М.: Изд-во Палеотип, 2006. 244 с.

3. Рамачандран В.С, Фельдман Р.Ф., Коллепарди М.В. Добавки в бетон: Справоч. пособие / Под. ред.: С.А. Болдырева, В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

4. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Ростов-на-Дону: Феникс, 2005. 221 с.

5. Иванов В.М, Батраков В.Г., Москвин В.М. Классификация пластифицирующих добавок по эффекту их действия // Бетон и железобетон. 1981. №4. С. 33–37.

6. Алфимова Н.И., Соловьева Л.Н., Гринев А.П., Огурцова Ю.Н. Влияние противоморозных добавок на свойства мелкозернистого бетона // В сборнике: Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения) Материалы Международной научно-практической конференции. 2013. С. 16–20.

7. Иващенко С.И., Комар А.Г. Исследование влияния минеральных и органических добавок на свойства цементов и бетонов // Известия вузов. Строительство. 1993. №9. С. 16–19.

8. Колбасов В.М. Структурообразующая роль суперпластификаторов в цементном камне бетонов и растворов // Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. М.: НИИЖБ. 1985. С. 126–134.

9. Чухланов В.Ю.,НиконоваН.Ю., Алексеенко А.Н. Гидрофобизирующая жидкость для бетонных и железобетонных конструкций // Строительные материалы. 2003. № 12. С. 28–29.

10. Батраков В. Г., Вершинина О.С. Применение кремнийорганических соединений в строительстве // Обзорная информация о мировом уровне развития строительной науки и техники. – М. 1988. № 1. С. 64.

11. Юнг В.Н., Тринкер Б.Д. Поверхностно-активные гидрофильные вещества и электролиты в бетонах. М., 1960. 38 с.

12. Комар А.Е., Величко Е.Г. Основы формирования структуры цементного камня с минеральными добавками // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов. Тез.докл. Всесоюзной научнотехн. конф., Владимир, 1982. С. 162–166.

13. Демьянова В.С., Калашников В.И., Ильина И.Е. Сравнительная оценка влияния отечественных и зарубежных суперпластификаторов на свойства цементных композиций // Строительные материалы. 2002. № 9. С. 4–6.

14. Зоткин А.Г. Эффекты от минеральных добавок в бетоне // Технологии бетонов. 2007. № 4. С. 10–12.

15. Ходыкин Е.И., Соловьёва Л.Н., Огурцова Ю.Н., Гринёв А.П. Сравнительный анализ процессов гидратации цементного камня при введении тонкомолотых добавок // Технологии бетонов. 2014. № 5 (94). С. 18-19.

16. Кузнецова Т.В., Эйтин З.Б., Альбац З.С. Активные минеральные добавки и их применение // Цемент. 1981. № 10. С. 6–8.

17. Бутт Ю.М., Беркович Т.М. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками / под общ. ред. П.А. Ребиндера. М.: Промстройиздат, 1953. 248 с.

18. Alfimova N.I., Shadskiy E.E., Lesovik R.V., Ageeva M.S. Organic-mineral modifier on the basis of volcanogenic-sedimentary rocks // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). 2015. Vol. 10, № 24. Pp. 45131–45136.

19. Хигерович М. И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цемента, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 124 с.

20. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 297 с.

21. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Кучерова Г.Д. Комплексные добавки для бетонов // Бетон и железобетон. 1981. № 9. С. 9–10.

22. Особенности применения комплексов химических добавок для производства бетонных строительных материалов и бетонов различного

назначения / Е.С. Шитиков, Л.И. Алебастрова, Е.В. Гордеева, П.А. Зайцев // Строительные материалы. 2005. № 6 С. 31–33.

23. Алфимова Н.И., Шадский Е.Е. Органо-минеральный модификатор на основе вулканического сырья // «Эффективные строительные композиты»: науч.-прак. конф. к 85 летию заслуженного деятеля наук РФ академика РААСН д-р техн. наук, Баженова Ю.М., Белгород, 2-3 апр. 2015 г.: Белгород, 2015.

24. Lesovik R.V., Ageeva M.S., Shakarna M. Efficient binding using composite tuffs of the middle east // World Applied Sciences Journal. 2013. T. 24. № 10. C. 1286–1290.

Botsman L.N., Strokova V. V., Ischenko A. V., Botsman A. N.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF CONCRETE THROUGH THE APPLICATION OF ADDITIVES OF VARIOUS NATURE

The main method of imparting the required properties of concrete mixtures and concretes is the introduction of various additives. The same additive by its effect on the various phases of the cement may referto different classes. The article gives a review of the existing types of additives, as well as shows the nomenclature of the most studied and widely used additives in the native industry in accordance with State Standard 24211-2003. In addition, classification of additives according to the mechanism of effect on the processes of hardening of mineral binders in concreteis shown. The effect of various types of additives on the hydration process of cement hardening, taking into account the features of their compositionwas studied.

Key words: *concrete efficiency, additives, binders, hardening mechanism, formation of new phases, hydration.*

Боцман Лариса Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: lora80@list.ru

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: vvstrokova@gmail.com

Ищенко Алина Валентиновна, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: alina.ishchenko.92@mail.ru

Боцман Алексей Николаевич, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: lesha-90-t@rambler.ru