

## О РОЛИ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ МОНОЛИТНОГО ДОМОСТРОЕНИЯ

Кучеренко А.А.<sup>1</sup>, Демарский Л.И.<sup>2</sup>, Родин Б.А.<sup>2</sup>, Чепелев В.Т.<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Одесская государственная академия строительства и архитектуры, <sup>2</sup>КП «Будова», г Одесса)

Для технологов все еще (а бетону с добавками более сотни лет) философским остается вопрос – для чего в производстве бетона используем пластифицирующие добавки. Одни утверждают, что мы модифицируем бетонную смесь, другие – бетон, улучшая свойства того и другого. Но это вторично. Первично мы модифицируем (химизируем, активизируем) – один из важнейших компонентов бетона – воду затворения. Получаем второй компонент, качественнее первого – водный раствор – и уже им затворяем бетонную смесь. Возможно, с некоторой натяжкой мы можем утверждать, что модифицированной водой мы модифицируем бетонную смесь. Но прежде чем модифицировать бетон надо его иметь. А мы его имеем зрелым, с требуемыми свойствами в возрасте 28 суток. Только после этого можно говорить о модификации бетона. До 28-суточного возраста можно говорить о бетоне с добавками или без них.

Почему здесь принципиально что первично, а что вторично? Казалось бы какая разница, все равно важны свойства конечного продукта (смеси или бетона). Разница в том, что если считать, что добавки вводят в состав бетонной смеси (бетона), то и эффект от них оценивают по показателям смеси и бетона. Вода или водные растворы добавок и их свойства остаются в тени, компонентами второстепенными и не заслуживающими внимания исследователей. Если же согласиться с тем, что мы модифицируем воду затворения (т.е. изменяем ее свойства), то и изучать будем показатели качества воды (рН, ионную силу раствора и др.). Исследователь займется химией воды на том же уровне, как и те, кто занимался химией цемента (громадное количество индивидуальных и коллективных исследований, трудов, конгрессов, конференций и др.). Это инициирует изучение процессов, приводящих к активации воды и факторов, усиливающих этот эффект. При этом, точно известно, что зерна цемента (и других твердых компонентов) смачиваются раствором добавок, а не просто водой. И потому разговоры о синергизме комплекса добавок без упоминания воды (количественно и качественно) – неприемлемы. Только химия добавок (+ воды) совместно с химией цемента (+ наполнителей и заполнителей) – есть химия бетона. С нашей точки зрения уже здесь кроются истоки тех самопроизвольных процессов

(физических и химических), которые будут формировать структуру (от размера кристаллов, от нано- к макроуровню) и требуемые свойства в будущем бетона.

Сначала готовят или получают от поставщика концентрированный раствор водорастворимых добавок. Есть попытки на бетонных заводах вводить их (или порошки) сразу в бетономешалку, что вызывает хаос, неустойчивое равновесное состояние в системе «концентрированный раствор–бетонная смесь». В среде перемешиваемых твердых компонентов (а для порошка и мокрых) за относительно короткий промежуток времени система не успевает прийти в норму, устойчивое равновесное состояние (в основном по однородности концентрации). И хаос фиксируется в приготовленной бетонной смеси. В итоге, в одних объемах уложенной в дело бетонной смеси превышение установленной нормы добавки, в других – недостаток, что вызывает резкое ухудшение качества массива бетона. С подобным неоднократно встречались в КП «Будова» при изготовлении высокопрочных полов. Последствия плачевны по темпам работ, по качеству полов и по износу заглаживающего оборудования: на одних участках смесь пригодна к работе, на соседних еще слишком пластичная и с заметным водоотделением.

Доза концентрированного раствора добавки и доза необходимого количества воды затворения (заметим, что количество добавки зависит от массы цемента, а количество воды и, следовательно, качество водного раствора добавки может быть разным, зависящим от требуемой удобоукладываемости бетонной смеси) – это рабочий раствор нужной концентрации, т.е. создана система «рабочий раствор добавки – вода затворения». Эту систему в дальнейшем будем называть «добавка-вода»: добавка – объект, вода – среда. Каждый из них обладает своим комплексом информационных свойств: концентрация или химсостав добавки, количество или ионный состав воды и др. Между ними идет обмен этой информацией. Это порождает совокупность физико-химических процессов. Три из которых основные: разрушение химических и межмолекулярных связей добавки; химическое взаимодействие воды с составляющими добавки и образование новых соединений. Далее самопроизвольное или принудительное перемешивание составляющих системы, т.е. равномерное распределение добавок и новообразований в воде.

Разрушение связей добавки начинается с хемосорбции и растворения. Процесс растворения добавки сопровождается диффузией воды. С одной стороны диффундирует вода от поверхности вглубь твердого вещества добавки, с другой стороны диффундируют молекулы и ионы добавки по всей массе воды затворения, т.е. из области с более концен-

тированным раствором (около вещества добавок) в область меньшей концентрации (на удалении от добавки). Этот процесс должен идти до тех пор, пока концентрация добавки в воде не доходит до определенной величины, при которой наступает устойчивое равновесное состояние (норма) системы.

Кроме того, вещества, из которых состоит добавка (комплекс добавок) имеют ионную структуру. В твердом веществе ионы прочно связаны друг с другом и свободное движение их затруднено. При переходе в раствор ионы получают некоторую свободу передвижения и добавки диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы, т.е. идут процессы электролитической диссоциации, оцениваемые степенью диссоциации раствора. Здесь взаимодействие добавок и воды является обоюдным: полярные молекулы воды растворяют добавку (объект) на ионы, гидраты и др., а они, переходя в раствор, вызывают изменения в самой воде (среде). Среда и объект облагораживают друг друга, после чего мы имеем дело с совершенно новым компонентом: рабочим раствором активных веществ. И активность его должна зависеть только от расхода вяжущего, а не от количества воды затворения при постоянном расходе вяжущего [1].

Вода затворения – это около 15% от массы цемента для химических реакций и в 2...4 раза больше – как смазка для уплотнения твердых компонентов. С пластификаторами – это еще лучшая смазка или та же, но меньшим на 20...30% расходом воды. Часть воды неизбежно выполняет функции смазки для цемента, а цементное тесто – смазки для заполнителя. И важность этого слова (всего лишь на несколько минут) в период вибро- или самоуплотнения смеси неизбежна [2]. Следовательно, первично мы вводим пластификатор (в т.ч. нано- и микродисперсные твердые добавки) только для того, чтобы уменьшить силы трения твердых компонентов друг с другом, в среде воды или цементного теста. Вторично эти же добавки могут дать и другие, не менее важные эффекты, но уже в период от момента получения свежеотформованного бетона до конца его «жизни». Комплексные добавки – это и есть смесь тех добавок, одни из которых выполняют технологические задачи (первичные, даже если присутствуют и химические процессы), а другие – химические (даже если продолжаются технологические операции, например тепловая обработка). Поэтому технолог должен работать целенаправленно: обеспечить качественную смазку уплотняемой бетонной смеси и убрать нежелательные побочные явления в виде экранирования зерен вяжущего и дальнейшего замедленного твердения свежеотформованного бетона. Воспользоваться наработками трибо-

техники и трибохимии [3], научиться делать и контролировать качество смазки.

В сильной мере уплотнению бетонной смеси способствует и газообразная (скорее воздушная) фаза [2]. Мы говорим о большем воздуховлечении в момент перемешивания смесей с пластифициирующими добавками. Но речь должна идти и о воздухоизвлечении из пор и капилляров (макро-... нанодисперсного размера). В достаточно большом количестве его поставляет цемент. Диспергирование его (адсорбционное, химическое, механическое) – это и выход воздуха от меньше нано- до макропор и капилляров. Если считать, что истинная плотность цемента 3,1 а насыпная – 1,1... 1,3 г/см<sup>3</sup>, то межзернового и капиллярного воздуха в сухом цементе 55... 65% его объема. А если учесть, что материальная (твердая) часть молекулы составляет всего лишь 10<sup>-15</sup> всего объема ее, а остальное пустота (газообразная фаза), то какова же истинная пустотность бетона и имеем ли мы те методы, которые подобное могут определить? От знания этого мы, пока, особой пользы не имеем. Но должны четко понимать, что, уходя в область более мелких твердых частиц, мы встречаемся со все большим количеством газообразной фазы. И дело не только в том, что из смеси твердых и жидких веществ освобождается газообразная фаза, но и в том, что за этим следует рост газообразных пузырьков с увеличением их внутреннего давления и их постоянная борьба с вязкостью и величиной поверхностного натяжения цементного теста. И это верно для самоуплотняющихся бетонных смесей, а вибрация только поможет таким пузырькам превратиться в элемент смазки: очень мелких, укрупняющихся и покидающих уплотняемую бетонную смесь.

Надо подумать и о экономии дорогостоящих добавок. Они покрывают все твердые компоненты например 1 м<sup>3</sup> бетона, т.е. с общей суммарной поверхностью всех твердых составляющих около 1 км<sup>2</sup>. Есть другой путь: модифицировать только крупный заполнитель, на 1 м<sup>3</sup> бетона которого приходится около 500 м<sup>2</sup> суммарной поверхности, т.е. почти в 2000 раз меньшей. Нет смысла модифицировать среду (море, снег, бетонную смесь), достаточно гидрофобизировать поверхность торпеды, лыж, крупного заполнителя, движущихся в этой среде.

Этим мы и воспользовались [4], химизируя заполнитель с целью снижения смерзаемости зимой, стабильности влажности летом, снижения сил трения в цементном teste (без экранирования зерен цемента), уменьшения набухания при формировании свежеотформованного (закладка фундамента будущей структуры) и стабильности деформаций при эксплуатации зрелого бетона. Пористый заполнитель гидрофобизировали водным раствором кремнийорганических жидкостей. Модификация

заполнителя (для бетона с целью придания малой степени смачиваемости или теплоизоляционной засыпки несмачиваемой) изменяет те показатели свойств, которые определяются таким фактором, как сродство к воде.

Гидрофобизация снижает водопоглощение заполнителя в 2...16 раза, деформации набухания в свежеотформованном бетоне в 3,3...4,3 раза. Смеси с пластифицирующей добавкой и с суперпластификаторами более подвижны в 5...11 раз независимо от вида керамзита. По удобоукладываемости гидрофобизация крупного заполнителя позволяет вывести бетонные смеси без добавок на уровень смесей с суперпластификаторами в воде затворения. Гидрофобизация только крупного пористого заполнителя дает такой же эффект, что и суперпластификаторы. Так, смеси на гидрофобизированном керамзите в 9 раз более подвижны или на 22...35% ниже водопотребность, чем у идентичных на обычных пористых заполнителях /табл 1./

Таблица 1

Удобоукладываемость и водопотребность бетонных смесей на пористом заполнителе обычном (числитель) и гидрофобизированном (знаменатель)

Вид добавки	Осадка конуса, см, смесей на керамзите	Вид заполнителя	Водопотребность смеси, л/м <sup>3</sup>
Без добавок	2/18	азерит	424/285
СДБ; 0,2%	11/16	перлит	480/302
НИЛ-10;0,7%	17/19	термолит	395/240
НИЛ-20;0,7%	16/20	керамзит	200/170
C-3; 0,7%	20/18	илокерамзит	215/180
10-03; 0,4%	20/22	зольный гравий	224/187

При этом расход гидрофобизатора в 3...5 раз меньше, чем при введении его в воду затворения, а модифицировать заполнитель нужно на заводе, его производящем. Модификация крупного заполнителя позволила повысить однородность свойств заполнителя, бетонной смеси и бетона на его основе. Морозостойкость бетона выше на 16...90%, водонепроницаемость в 1,3 раза, при попаременном увлажнении и высушивании – в 2 раза.

Важность применения суперпластификаторов, да и суперускорителей, для получения бетонов нового поколения не подлежит сомнению. Однако, возникает вопрос, а не являются ли они своего рода «наркотиками» (сначала хорошо, а потом плохо) для бетона, эксплуатируемого, например, в контакте с водой-средой. Химический состав добавок нового поколения нам практически неизвестен. Но можно предположить, что в их состав входят сульфат-, нитрит-, нитрат-, хлорсодержащие и другие химические компоненты. В то же время в твердеющем и за-

твердевшем бетоне всегда имеется  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который может взаимодействовать с вышенназванными химическими элементами добавок и давать другие новообразования, характеристика которых приведена в таблице 2 [5]. Высокая их растворимость облегчит выщелачивание.

Таблица 2  
Характеристика возможных новообразований

Наименование новообразований	Молекулярная масса	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Растворимость при, $^{\circ}\text{C}$	
			20	100
Карбонатизация				
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,1	2,1	0,17	0,077
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,15	1,46	21,5 ( $0^{\circ}\text{C}$ )	421
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106	2,53	21,5	45,5
$\text{CaCO}_3$	100,09	2,7	Тр.растворим	Тр.растворим
Сульфатизация				
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	252,17	1,56	32,8 ( $0^{\circ}\text{C}$ )	196 ( $40^{\circ}\text{C}$ )
$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	194,3	-	127,6	137
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	562,04	2,1	440	разлагается
Нитратизация				
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164,1	2,36	129	364
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	256,43	1,46	70,1	138 ( $90^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,2	1,68	83	537

Все новообразования сравнительно с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  характеризуются:

- большей молекулярной массой (силой гравитации), а значит и большим ускоряющим эффектом;
- низкой плотностью, т.е. рыхлостью структуры;
- на несколько порядков более растворимы, а значит подвержены более легкому выщелачиванию.

### Литература

1. Кучеренко А.А. О истоках самоорганизации бетона // Вісник ОДАБА. – Одеса, 2005. – Вип. 17. – С.147-155.
2. Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. Элементы самоорганизации в системе «подвижная бетонная смесь-вибрация» // Вісник ОДАБА. – Одеса, 2005. – Вип. 20. – С.176-184.
3. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1965. – 424с.
4. Кучеренко А.А. Технология легких бетонов на модифицированных заполнителях. – Труды ОІСИ. – Одесса, 1992. – 31с.
5. Краткий справочник по химии. – К.: Изд-во АН УССР, 1962. – 660с.