

Саницький М.А., Марущак У.Д.,
Чемерис М.М., Шийко О.Я.

МОДИФІКОВАНІ ШВИДКОТВЕРДНУЧІ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТИ ДЛЯ ПРОГРЕСИВНИХ ДОРОЖНЬО-БУДІВЕЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Аналіз тенденцій світового розвитку бетону свідчить про всезростаючий ріст виробництва та використання цього універсального композиційного матеріалу, зокрема в області дорожнього будівництва. При цьому на сучасному етапі будівництва особливе значення набуває проблема менеджменту якості (quality management) бетону та концепція “життєвого циклу” (Life Cycle Approach) будівельних конструкцій, що визначає доцільність підвищення якості та довговічності дорожнього бетону, зростанням терміну його служби та міжремонтного періоду [1]. Причини невисокої надійності та довговічності дорожнього покриття зумовлені несприятливою дією багатьох факторів - вологості, соляних розчинів в умовах поперемінного заморожування та розморожування їх у порах бетону та багатоповторюваних динамічних навантажень від рухомого складу.

Сучасні технології вимагають інтенсивних способів спорудження дорожнього покриття в т.ч. в зимовий період для цього необхідно забезпечити найкоротші терміни введення в експлуатацію бетону при достатній якості. Основною вимогою забезпечення тверднення в’язучих композицій при понижених та від’ємних температурах є попередження замерзання рідкої фази, що забезпечує їх гідратацію до досягнення бетоном необхідної міцності. Тому виникає необхідність прискорити процеси раннього структуроутворення портландцементу, зменшити його водопотребу та збільшити кількість рідкої фази в цементі, що твердне на морозі. Обов’язковою умовою швидкісної технології будівництва та реконструкції цементобетонних доріг та мостів на сучасному рівні є використання модифікованих швидкотверднучих портландцементів та бетонів на їх основі.

Величезний потенціал модифікування портландцементів комплексними добавками - модифікаторами полі функціональної дії - створює раціональні підстави для розробки дорожніх бетонів нової генерації. Фізико-хімічне модифікування властивостей бетонної суміші та затверділого бетону з допомогою хімічних додатків різної природи та призначення стало основним напрямком вирішення проблем монолітного бетону на сучасному рівні [2, 3].

При цьому бетон розглядається як композиційний матеріал із заданими параметрами, які потрібні для ведення бетонування з метою забезпечення довговічності цементнобетонних дорожніх покриттів. Така композиційна система містить крім традиційних складових, таких як цемент, заповнювачі, вода ще й модифікатори - поверхнево-активні речовини (ПАР), електроліти та мінеральні добавки різних класів [2]. Додатки-модифікатори створюють можливість перебігу реакцій гідратації при від'ємних температурах завдяки пониженню температури замерзання води в бетонній суміші, прискоренню гідратації цементу і збільшення кількості тепла гідратації, зниженню кількості води замішування.

Ефективність хімічних додатків нерозривно пов'язана з такими чинниками як вид додатку; тип цементу і його мінералогічний склад, вміст додатку та точність дозування; наявність інших додатків; водоцементне відношення; зерновий склад і вид заповнювача; температура навколишнього середовища; час перемішування; момент і спосіб введення додатку. Використання в сучасних бетонах добавок різного функціонального призначення спричинило проблему їх сумісності з цементними системами та необхідність алгоритму вибору модифікаторів, який дозволить оптимізувати рішення з погляду технологічної та економічної ефективності.

Аналіз різноманітності додатків, доступних на ринку, дозволяє припустити, що такий алгоритм, крім одиначної вартості, повинен враховувати: вміст додатку (мінімальна, максимальна і рекомендована кількість); простоту дозування; величину одержаного ефекту (пластифікуючий ефект; скорочення або відтягування термінів тужавіння, підвищення щільності бетону); додаткові позитивні та побічні негативні ефекти. Такий загальний принцип вибору додатків дозволяє об'єктивно порівняти їх між собою та оптимізувати вибір найбільш ефективного [3].

Для приготування високоякісних бетонів найбільш придатними є полімерні суперпластифікатори на основі полікарбоксилатів та етерів полікарбоксилатів, оскільки при використанні традиційних суперпластифікаторів на основі сульфонафталін- та сульфомеламінформальдегідних смол часто проявляються негативні ефекти, спричинені високою чутливістю бетонів до передозувань пластифікаторів, схильністю бетонних сумішей до розшарування, а також блокуючою дією даних ПАР на кінетику раннього тверднення цементних систем [4-6].

Виходячи з структурних позицій, суперпластифікатори нової генерації відрізняються від традиційних додатків на основі лігносульфонатів та сульфонафталін- і сульфомеламінформальдегідних смол типом і значно меншою кількістю іонних груп (слабкі поліелектроліти), а також зв'язаною просторовою структурою наявних бічних ланцюгів. При цьому пластифікатори першої генерації на основі лігносульфонатів створюють на зернах цементу “змазуючий шар”, який розділяє окремі зерна і сприяє ковзанню між частинками, зменшуючи внутрішню тертя бетонної суміші. Пластифікатори другої генерації на основі сульфонафталін- і сульфомеламінформальдегідних смол спричиняють електростатичний механізм, тобто поверхня цементних зерен набуває від'ємного заряду, що викликає їх відштовхування та дефлокуляцію цементної системи. Суперпластифікатори нової генерації на основі полікарбоксилатів та їх етерів поруч із електростатичним створюють стеричний пластифікуючий ефект - довгі ланцюги полімеру фізично перешкоджають зернам цементу зближуватися між собою. Завдяки можливості регулювання співвідношення стеричного фактору і аніонної активності полікарбоксилатів створюється можливість розробки цілої гамми високоспеціалізованих гіперпластифікаторів, які відрізняються дією на цементні системи [6].

Для підвищення ефективності додатків доцільно використовувати комплексні добавки поліфункціональної дії, що мають різні поєднання центрів кристалізації, ПАР та електролітів [2, 3]. Механізм дії комплексних багатокомпонентних додатків, які не вступають між собою в реакції, пояснюється дією їх окремих компонентів, які, доповнюючи один одного, дозволяють отримати адитивний, а в деяких випадках синергічний ефект.

В роботах Ратінова В.Б. та ін. [7] виявлено синергічний характер дії органічних пластифікаторів в комплексі з електролітами. За механізмом дії електроліти належать до сполук, які вступають в обмінні реакції з продуктами гідратації портландцементу, насамперед з гідроксидом кальцію. Разом з тим, необхідно враховувати можливість взаємодії лужних сполук з гіпсом. У зв'язку з цим, добавки можна розділити на дві групи [8]. До першої групи відносяться солі натрію: хлорид, нітрат, нітрит, які не взаємодіють з гіпсом. Разом з тим, практично всі вказані прискорювачі тверднення першої групи характеризуються обмеженим використанням, що пов'язано з корозією арматури або зниженням довговічності бетону.

Друга група включає карбонат, сульфат, силікат натрію, а також солі калію, які, вступаючи в обмінну реакцію з гіпсом, утворюють нерозчинні карбонат, гідросилікат кальцію, з однієї сторони, і сульфат натрію чи калію - з іншої. У рідкій фазі сульфат натрію кристалізується у вигляді мірабіліту $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а сульфат калію утворює з гіпсом комплексну сполуку - сингеніт $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результаті таких процесів гіпс вилучається на ранній стадії гідратації в'язучого і не виконує функції сповільнювача тужавіння трикальцієвого алюмінату кальцію, що призводить до деструктивних явищ і недобору міцності цементного каменю.

У зв'язку з цим, при використанні прискорювачів другої групи виникає необхідність впровадження безгіпсових портландцементних композицій з комплексними хімічними добавками [9]. В якості традиційного сповільнювача тужавіння гіпсу використано комплексний хімічний додаток на основі ЛСТ та сульфату натрію або поташу, що дозволяє досягти високої ранньої міцності, а також підвищити міцність на 30-40% через 28 діб тверднення.

Особливошвидкотверднучі та високоміцні безгіпсові портландцементи з комплексними модифікаторами можуть стати одним з радикальних шляхів технічного прогресу в технології ремонтних робіт та реконструкції цементобетонних доріг та мостів, в тому числі на морозі. Підтверджена ефективність використання даних композицій при безпрогрівному зимовому бетонуванні дорожнього покриття в районі м. Миколаїв Львівської обл., в Управлінні будівництва доріг БратськГЕСбуд та в екстремальних

умовах Крайньої Півночі (до -30°C). Так, для бетонування дорожнього покриття і площадок під технологічний транспорт в Управлінні будівництва доріг Братський ГЕСБуд було використано безгіпсовий портландцемент Ачинського заводу з додатком ЛСТ та поташу. Для бетонування використовували виробничі склади бетонів з витратою цементу 300 кг/м^3 . Температура зовнішнього повітря в момент бетонування коливалася в межах від -27 до -8°C , а середня температура тверднення бетону складала $-9,2^{\circ}\text{C}$. Бетонну суміш транспортували на відстань до 40 км в автобетонозмішувачах, потім її вкладали та ущільнювали. Одночасно заформовано зразки бетону $15 \times 15 \times 15$ см, які тверднули у таких самих умовах. Результати випробувань показали, що міцність бетону на безгіпсовому портландцементі, що тверднув при від'ємних температурах, через 14 діб становила 84-100%, через 28 діб - 88-106%, а через 56 діб - 110-120% марочної міцності. Висолів, тріщин та сколів на поверхні дорожнього покриття не виявлено.

Проведені дослідження свідчать про можливість і доцільність використання у виробничих умовах безгіпсового портландцементу з додатками поташу та ЛСТ при проведенні дорожніх робіт в зимових умовах. Разом з тим, випуск таких цементів вимагає створення спеціальних технологічних ліній розмелення, зберігання та відвантаження, а сам портландцемент характеризується швидкою втратою активності.

В той же час в для кліматичних умов України з середньодобовою температурою повітря взимку до $-10 \dots -15^{\circ}\text{C}$ досить перспективним в області безпрогрівного зимового бетонування є застосування комплексних додатків на основі і пластифікуючих речовин і прискорювачів з антифризною дією, які характеризуються підвищеною розчинністю та не взаємодіють з водним гіпсом. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що до таких додатків відносяться тіосульфат та роданід натрію [4].

Результати досліджень показують, що додатки тіосульфату та роданіду натрію інтенсифікують процеси тверднення портландцементів, що дозволяє використовувати їх в якості ефективних прискорювачів тверднення. Так, при введенні 1 мас.% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ чи NaCNS в складі портландцементу рання міцність зростає в 2,0-2,5 рази, при цьому забезпечується незначний пластифікуючий ефект, що дозволяє зменшити кількість води

замішування. Додатки тіосульфату та роданіду натрію сприяють збільшенню водоутримуючої здатності цементного каменю, що забезпечує більш рівномірне протікання процесів гідратації портландцементу в нормальних і повітряно-сухих умовах, а також зменшує можливість виникнення деформацій, що пов'язані з втратою вологовмісту у початковий період в сухих жарких умовах.

Для встановлення особливостей механізму раннього структуроутворення цементних композицій з лугомісними сполуками досліджено рН розчину і вміст іонів Ca^{2+} в суспензіях (В:Т=10:1) з додатками $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та NaCNS . Характерно, що хімічні додатки підвищують рН розчину відразу після замішування, що особливо важливо для підвищення корозійної стійкості арматури в бетоні. Слід відзначити, що при використанні додатків тіосульфату та роданіду натрію у рідку фазу переходить більше іонів Ca^{2+} , які визначають склад і характер гідратних новоутворень. Створення високих локальних пересичень рідкої фази біля поверхні цементних зерен інтенсифікує утворення численних центрів кристалізації, що дозволяє підвищити однорідність розподілу твердої фази в структурі цементного каменю на рівні гідратів, підвищити кількість контактів зростання частин гідратів.

Дослідження процесів гідратації і тверднення мономінерального каменю C_3A і C_3S з додатками натрію тіосульфату та роданіду методами фізико-хімічного аналізу свідчить, що при введенні додатків NaCNS и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ процес тверднення аліту характеризується зростанням ступеня гідратації і приростом ранньої міцності алітового каменю на 30-50%. Введення додатків-модифікаторів у складі моно мінерального каменю C_3A викликає зростання його міцності: в ранньому віці в 2,0-2,5 рази, а у віці 28 діб - в 3,0-4,0 рази. Отже, неорганічні електроліти сприяють суттєвій інтенсифікації тверднення і зростанню міцності алітової та алюмінатної фаз.

При гідратації мінералу C_3A с додатками солей лужних металів спостерігається адсорбційне модифікування продуктів гідратації - формуються переважно кристали гексагональних AF_m -фаз, які здатні щільно прилягати один до одного. У зв'язку з цим, в ранній період гідратації розсув цементних зерен є меншим, ніж при утворенні голчастих кристалів AF_r -фаз. Вказані фактори сприяють синтезу міцності цементного каменю та інтенсифікації його тверднення. Направлене формування структури цементного

каменю шляхом адсорбційного модифікування в ранній період дрібнокристалічних структурно-активних гексагональних AF_m -фаз, відсутність деструктивних процесів перекристалізації нестабільних гексагональних гідроалюмінатних фаз типу C_4AH_{13-19} у кубічний C_3AH_6 сприяє формуванню щільної та міцної структури цементного каменю, що визначає високі експлуатаційні характеристики цементів та бетонів на їх основі.

При випробуванні портландцементу, модифікованого комплексними хімічними добавками на основі пластифікатора, тіосульфату та роданіду натрію, згідно ГОСТ 310.1-4 встановлено, що розроблений портландцемент ПЦ I-500Р-ПЛ відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46-96 щодо пластифікованих портландцементів ($R_{K \geq 180}$ мм) з високою міцністю в ранньому віці ($R_{cT_2} = 30,6-31,5$ МПа). Згідно EN 196 даний портландцемент відноситься до класу 42,5R і характеризується високою міцністю в ранньому віці при підвищеній рухливості ($R_K = 280$ мм). Підвищені показники міцності на згин ($R_{zT_{28}} = 8,9-9,6$ МПа), що є більш структурно-чутливою характеристикою, ніж міцність при стиску, свідчать про формування щільного каменю з покращеними експлуатаційними властивостями. При цьому водопоглинання каменю на основі модифікованого портландцементу на 30% менше порівняно з каменем на основі звичайного портландцементу. Портландцемент ПЦ I-500Р-ПЛ характеризується підвищеною корозійною стійкістю - коефіцієнт $K_{C_6} = 0,92$, тоді як для портландцементу ПЦ I-500 - $K_{C_6} = 0,78$.

Модифіковані портландцементи характеризуються підвищеними експлуатаційними властивостями, а також ефективністю їх використання в умовах понижених додатніх та від'ємних температур. Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено вплив додатків-модифікаторів на температуру початку льодоутворення та деформації розширення свіжозаформованого цементно-піщаного розчину. Показано, що додаток роданіду натрію характеризується більшим протиморозним ефектом і його введення в кількості 2-4 мас.% до складу цементно-піщаного розчину, дозволяє понизити температуру замерзання рідкої фази до $-8...-12^\circ C$. При цьому деформації розширення зменшуються на 10-40% порівняно з портландцементом без додатків. При цьому прискорюються процеси гідратації в умовах понижених додатніх та від'ємних температур.

Протиморозні властивості додатків-електролітів - роданіду і тіосульфату натрію - визначаються особливостями будови їх аніонів. Так як розміри аніонів $S_2O_3^{2-}$ і CNS^- є більшими, ніж таких їхніх аналогів як SO_4^{2-} і NO_2^- , тому вони, перевищуючи розміри порожот в льодоподібних каркасах, відзначаються більш високою активністю, сприяють інтенсивному руйнуванню льодоподібних утворень, а солі цих аніонів - підвищеною розчинністю, що активізує процеси гідратації портландцементу та зумовлює протиморозну дію додатків. Так, температура початку замерзання 40-%-ного водного розчину натрію роданіду становить $-24^\circ C$, що забезпечує інтенсифікацію процесів гідратації в'язучого на морозі. Введення натрію тіосульфату та роданіду призводить до зменшення енергії активації реакції гідратації в 1,3-2,0 рази, що зумовлено швидким утворенням гідратних фаз на ранніх стадіях взаємодії портландцементу з водою, які формують структуру і міцність цементного каменю як в нормальних умовах, так і на морозі [6].

Значний вплив на якість затверділого бетону має час, що минув від замішування бетонної суміші до її замерзання. При замерзанні води до початку тужавіння цементу основним негативним ефектом є сповільнення тужавіння. Після розмерзання процеси тверднення бетону відновлюються. Згідно [4], найнебезпечнішим для бетону є період замерзання, що співпадає з кінцем тужавіння цементу. При досягненні молодим бетоном критичної (мінімально необхідної) міцності 5 МПа створюється можливість протидії негативному впливу від'ємних температур. Тому важливе значення має час досягнення бетоном такої міцності, яка залежить в значній мірі від активності цементу, температури та інтенсифікуючої дії комплексних модифікаторів. Використання швидкотверднучих модифікованих портландцементів на основі натрію тіосульфату та роданіду сприяє зменшенню деформацій розширення при заморожуванні, що дозволяє прискорити набору бетоном критичної міцності в умовах від'ємних температур.

Використання модифікованих портландцементів сприяє зростанню рухливості бетонної суміші, збільшенню збережуваності його рухливості, прискоренню тверднення і підвищенню класу міцності бетону, в т.ч. при понижених додатніх та від'ємних температурах.

В результаті досліджень технологічних властивостей бетонних сумішей на основі звичайного та модифікованого портландцементів показано, що рухливість останніх зростає від Р1 до Р4. Бетонна суміш при використанні пластифікованого портландцементу з високою міцністю в ранньому віці характеризується підвищеною здатністю до збереження заданої рухливості (через 4 год ОК бетонної суміші зменшується до 8-10 см). Слід відзначити, що модифікована бетонна суміш відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 щодо водо- та розчиновідділення, тоді як бетонні суміші на основі портландцементу без додатків маркою за легковкладальністю Р4 перевищують допустимі стандартом значення показників розчиновідділення. При однаковій рухливості бетонних сумішей марочна міцність бетону вища у випадку використання модифікованого портландцементу в 1,2-1,5 рази в нормальних умовах. Через 28 діб тверднення при знакозмінних температурах (-3...+5°C) та від'ємних (до -10°C) бетони на основі портландцементу ПЦ І-500Р-ПЛ забезпечують одержання відповідно 50-80% та 30-40% марочної міцності бетону.

Результати визначення параметрів пористої структури дрібнозернистого бетону на основі швидкотверднучого портландцементу з комплексним модифікатором на основі суперпластифікатора, тіосульфату та роданіду натрію згідно ГОСТ 12730.4 свідчать, що введення комплексного модифікатора дозволяє покращити порову структуру матеріалу - зменшити середній розмір пор, кількість макропор та підвищити однорідність пор за розміром - та забезпечує створення тонкопористої структури.

Вивченням будівельно-технічних властивостей бетонів на основі швидкотверднучих пластифікованих портландцементів ПЦ І-500Р-ПЛ показано, що вони характеризуються високою щільністю (масове водопоглинання <2%), повітре-, морозо- та корозійною стійкістю, водонепроникністю. Висоли на поверхні бетону відсутні. Додатки натрію тіосульфату та роданіду призводять до збільшення рН рідкої фази в'язучого від 12,20 до 12,37, що сприяє підвищенню корозійної стійкості арматури в залізобетоні.

Висновки

Розробка особливошвидкотверднучих та високоміцних бетонів на основі модифікованих портландцементних композицій відкриває нові можливості для подальшого створення прогресивних технологій будівництва автомобільних доріг з покращеними експлуатаційними властивостями. Комплекс проведених досліджень фізико-хімічних особливостей гідратації швидкотверднучих і високоміцних портландцементів, модифікованих комплексними додатками на основі тіосульфату і роданіду натрію, дозволяє обумовити можливість одержання в'язучих з підвищеними значеннями рухливості і міцності в ранньому віці, розкрити механізм їх позитивного впливу на структуру та будівельно-технічні властивості та довговічність бетонів. Використання таких матеріалів за рахунок явища адсорбційного модифікування та змін на рівні наноструктури продуктів гідратації цементного каменю дозволяє полегшити ці конструкції, прискорити темпи їх зведення та збільшити довговічність порівняно з традиційними при будівництві, ремонтах і комплексній модернізації мостів.

Література

1. **Hewlett P.** Concrete's future - significant trends and changes // International conference "Dni betonu". - Krakow: Polski cement, 2004. - P. 257-275.
2. **Химические** и минеральные добавки в бетон / За заг. ред. А.В. Ушерова-Маршака. - Х: Колорит, 2005. - 280 с.
3. **Czarnecki L.** Możliwości i ograniczenia // Domieszki do betonu. - 2003. - S. 4-6.
4. **Концепція** застосування модифікаторів для підвищення якості та довговічності залізобетону / М.А. Саницький, У.Д. Марущак, О.Т. Мазурак, М.М. Чемерис // Будівельні конструкції. Міжвідомчий науково-техн. збірник. - Вип. 59. - К: НДІБК. - 2003. - С. 448-455.

5. Досвід використання пластифікаторів у монолітно-каркасному домобудівництві / О.С. Пилипенко, В.Ю. Суруп, Л.Д. Пашина, П.В. Кривенко та ін. //Будівництво України. - 2003. - №3. - С.44-47.

6. Lukowski P. Domieszki do zapraw i betonów. - Kraków: Polski cement, 2003. - 64 s.

7. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - М.: Стройиздат, 1989. - 188 с.

8. Пащенко А.А., Саницкий М.А., Шевчук Г.Я. Структурные особенности гидратационного твердения силикатно-алюминатных систем со щелочными добавками // Доклады АН УРСР. - Сер. Б. - № 11. - 1989. - С. 42-44.

9. Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимнего бетонирования / Л.Г. Шпынова, М.А. Саницкий, О.Я. Шийко, О.С.Иванова // Бетон и железобетон. - 1988. - № 3. - С. 21-23.