

УДК 666.972

О. В. Тараканов^а, Т. К. Акчурин^б, И. В. Ерофеева^в, Е. А. Белякова^а

^а Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

^б Волгоградский государственный технический университет

^в Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА

Проанализированы основные аспекты применения комплексных противоморозных добавок в бетонах. Выполнена серия экспериментов по оценке минеральных добавок на кинетику твердения бетона на морозе. Показана целесообразность использования моно- и бинарных микронаполнителей совместно с супер- и гиперпластификаторами в цементно-минеральных суспензиях с целью повышения эффективности действия супер- и гиперпластификаторов. Разработаны рекомендации по проектированию комплексных противоморозных добавок для «холодных» бетонов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексные противоморозные добавки, «холодные» и «теплые» бетоны, минеральные добавки, температура замерзания, супер- и гиперпластификаторы, ускорение и замедление твердения, кристаллизационная структура, твердение, прочность, бинарные минеральные смеси, цементно-минеральные суспензии, пластичность смесей.

В настоящее время в России значительно возрастают объемы монолитного бетона, используемого в гражданском и промышленном строительстве. Сдерживающим фактором в этом процессе являются зимние климатические условия, характерные для большинства территорий страны, чем обусловлено увеличение количества противоморозных добавок, используемых в технологии «холодного» бетона.

Известно, что в большинстве случаев добавки, используемые в зимнем бетонировании, являются комплексными. Перспективность применения комплексных добавок обусловлена следующими причинами. Комплексные добавки, как правило, обладают полифункциональностью механизмов действия и способны влиять сразу на несколько характеристик, например сокращать количество воды затворения за счет пластифицирующих компонентов и понижать температуру замерзания жидкой фазы бетона за счет противоморозных ингредиентов. Вторая причина — это возможность достижения синергетических эффектов, т. е. усиление какого-либо влияния одной добавки, предельно достигаемого за счет ее применения индивидуально в присутствии другого компонента при использовании их совместно. Третья причина связана с тем, что при использовании комплексных добавок создается возможность уменьшения или устранения негативного побочного действия какого-либо компонента. Например, практически все пластифицирующие добавки замедляют процессы гидратации и твердения цементных материалов, поэтому при их использовании, особенно при зимнем бетонировании, целесообразно в состав комплексных добавок вводить компоненты, ускоряющие твердение и повышающие прочность. Четвертым достоинством комплексных добавок является возможность достижения универсальности их

действия, под которым понимается, например, снижение влияния химико-минералогического состава цемента на кинетику твердения и прочность бетона.

В соответствии с ГОСТ 24211—2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов», противоморозные добавки подразделяются на две группы: для «холодного» бетона и для «теплого» бетона. Очевидно, что в зимних условиях России, особенно в северных регионах, более востребованными являются противоморозные добавки для «холодного» бетона. Кроме того, следует отметить, что, в соответствии с ГОСТ 30459—2008 «Добавки бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности», испытание образцов основного бетона на сжатие проводится после выдерживания их в течение 4 ч при заданной отрицательной температуре, а затем в течение 28 сут в нормальных условиях. В реальных условиях в большинстве случаев используется совершенно другая схема твердения: бетон после изготовления транспортируется на объект (время неопределенное) в условиях отрицательных температур, а затем укладывается в конструкцию в условиях реальных отрицательных температур и подвергается тепловой обработке различными методами. Вполне естественно, что в условиях строительной площадки схема твердения бетона принципиально отличается от схемы твердения по ГОСТ 30459—2008 и реальную эффективность действия добавки достоверно оценить достаточно сложно.

Таким образом, наиболее эффективными и, очевидно, более востребованными противоморозными добавками будут являться комплексные модификаторы для «холодного» бетона.

В работе выполнен анализ возможных путей повышения эффективности комплексных противоморозных добавок применительно к «холодным» бетонам.

Современные бетоны, и особенно бетоны нового поколения, представляют собой многокомпонентные смеси, неотъемлемой частью которых являются химические добавки, в большинстве своем являющиеся комплексными. В настоящее время разработана и применяется широкая номенклатура противоморозных добавок, однако механизмы их действия, особенно при твердении на морозе, а следовательно, и оценка эффективности требуют дополнительных исследований. Много вопросов остаются малоизученными, например при оценке характера влияния химических добавок в бетоне, подвергаемом раннему замораживанию. Известно, например, что после раннего замораживания бетона при последующем его твердении в условиях положительных температур не происходит существенного изменения фазового состава продуктов гидратации, поэтому снижение прочности бетона связано с физическим изменением его микроструктуры [1]. Воздействие отрицательных температур приводит к замедлению процессов гидратации и твердения, однако, по мнению автора [1], приводит к повышению растворимости извести. Нарушение структуры бетона и деформации зависят от значения отрицательной температуры, и чем она ниже, тем в большей степени нарушается структура. Однако большое значение имеет не только показатель температуры, но и скорость замораживания. При быстром замораживании вода не успевает мигрировать к охлаждаемой стороне, поэтому на поверхности бетона не происходит образование крупных ледяных включений и разрушений. Наименьшие повреждения структуры бетона и, соответственно, ухудшения физико-механических свойств характерны для бетонов, достигших критической прочности до замораживания.

При раннем замораживании ранняя коагуляционная структура бетона не способна воспринимать напряжения, связанные с льдообразованием, вследствие чего структура бетона будет иметь значительные начальные повреждения. Однако при быстром замораживании свежешуложенного бетона после его оттаивания и последующего нормального твердения повреждения могут быть незначительными, а в отдельных случаях, особенно для цементно-песчаных растворов и бетонов, может отмечаться и повышение прочности. С другой стороны, более опасным является замораживание бетона, в теле которого начала формироваться ранняя кристаллизационная структура. В этом случае следует более внимательно оценивать характер влияния химических добавок на формирование начальной структуры бетона. Например, добавки — ускорители твердения, которые могут одновременно являться и противоморозными для «холодного» бетона, могут оказать негативное влияние, поскольку могут способствовать ускорению формирования кристаллизационной структуры, а нарушение ее на ранней стадии может негативно отразиться на свойствах бетона в последующем [2]. Весьма важной является оценка влияния противоморозных добавок на время формирования начальной структуры бетона и достижение критической прочности. Сокращая этот период при оптимально подобранных дозировках, создается возможность регулирования кинетики структурообразования, не допуская замораживания бетона в период формирования ранней кристаллизационной структуры.

Таким образом, при проектировании составов бетона, твердеющего на морозе, необходимо иметь четкое представление о механизмах действия каждого компонента комплексных добавок во избежание их негативного влияния. Кроме того, на характер и скорость деструктивных процессов большое влияние оказывают химико-минералогический состав цемента, пластичность смесей и многие другие факторы. Например, в наших исследованиях [2] установлено, что раннее замораживание в большинстве случаев оказывает отрицательное влияние на прочность цементных композиций с соотношением цемента к песку в пределах 1 : 2 и к повышению прочности составов с Ц : П в пределах 1 : 4. Характер влияния раннего замораживания на прочность цементно-песчаных растворов и бетонов зависит также от химико-минералогического состава цемента.

Одним из способов повышения эффективности противоморозных смесей является применение водопонижающих добавок. На рынке комплексных модификаторов для растворов и бетонов в настоящее время присутствует огромное количество противоморозных смесей, в составе которых наряду с активаторами твердения и антифризами в большинстве случаев присутствуют пластифицирующие добавки, в отношении которых также существуют различные представления о механизме их действия и характере влияния на микроструктуру и продукты гидратации цементных систем. Известно одно: практически все они замедляют кинетику гидратации и угнетают образование основных носителей прочности цементных систем гидросиликатов кальция, поэтому при использовании водопонижающих добавок важным вопросом является правильное назначение их дозировок. Известно, например, что многие органические модификаторы при повышенных дозировках замедляют гидратацию, а при весьма небольших ускоряют ее [3, 4]. В некоторых исследованиях [5] отмечается, что замедляющий эффект связан с наличием в

структуре вещества нескольких атомов кислорода, способных к сильному поляризованному эффекту. Эти атомы кислорода могут находиться в составе гидроксильной карбонильной или альдегидной группы. Авторы [6, 7] считают, что адсорбция на продуктах гидратации является главной причиной замедления, адсорбция на исходных фазах также возможна, и для чистых С3А или С3S она вызывает первоначальное ускорение, способствуя их растворению. Тейлор [8] отмечает, что замедлители более эффективны для цементов с низким содержанием алюминатов, так как они или продукты их гидратации поглощают непропорционально большое количество замедлителя. В наших ранних исследованиях [3] отмечается, что органические добавки (на примере углеводов) при малых дозировках (0,05...0,15 % от массы цемента) ускоряют гидратацию силикатных фаз цемента, а при повышенных (0,2... 0,5 %) — замедляют. Для алюминатных фаз цемента эти добавки являются эффективными ускорителями твердения, а также стабилизируют во времени процессы перекристаллизации метастабильных гидроалюминатов кальция в наиболее термодинамически стабильные фазы.

В последние десятилетия в технологии бетонов находят широкое применение суперпластифицирующие добавки на основе поликарбоксилатов, в отношении которых характерной является зависимость замедляющего эффекта от длины основных и боковых цепей. Однако многие из них, несмотря на различную длину цепей, замедляют процессы гидратации и начального структурообразования [9, 10].

Таким образом, эффективность органических пластифицирующих добавок во многом зависит от структуры, количества и активности функциональных групп, а также от конформационного (пространственного) строения молекул модификаторов, в связи с чем и характер пластифицирующего и замедляющего их влияния на цементные системы будет различным.

В современных условиях появление множества химических добавок является положительным фактором, так как появляется возможность выбора модификаторов исходя из конкретных условий производства. Однако проблема осложняется тем, что многие производители добавок зачастую не указывают их точный состав и соотношение компонентов. Кроме того, для сложных комплексов сложными являются и механизмы их действия на процессы гидратации, формирование микроструктуры и твердение цементных растворов и бетонов.

В отношении противоморозных добавок для «холодных» бетонов, как уже сообщалось выше, формирование начальной структуры в условиях отрицательных температур является чрезвычайно важным фактором. Учитывая возможность резких перепадов отрицательных температур на строительной площадке и возможность технологических нарушений, наиболее надежным способом зимнего бетонирования, особенно немассивных конструкций, для которых метод «термоса» не столь эффективен, является применение противоморозных компонентов, понижающих температуру замерзания жидкой фазы бетона. В этом случае дозировки добавок возрастают и увеличиваются с понижением отрицательных температур. Например, при температурах в пределах $-15...-25$ °С количество добавок может составлять до 7...10 % от массы цемента.

Известно, что хлористые соли кальция и натрия являются эффективными антифризами, однако применение их нецелесообразно в армированных конструкциях вследствие опасности коррозии стальной арматуры. С этой точки зрения возможным вариантом является использование нитритов и нитратов, а также ацетатов и формиатов натрия и кальция.

Следует отметить, что многие производители добавок в большинстве случаев в комплексных смесях указывают пластифицирующий компонент, а в отношении противоморозного ингредиента указываются весьма ограниченные сведения. Так, например, в составе добавки Суперпласт АКМ-20 Стандарт указана композиция натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы в сочетании с противоморозным компонентом на основе органических солей. Применение добавки ограничено температурой $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировке 3...4 % от массы цемента. Добавка АКМ-30 Ультра (Суперпласт) также состоит из композиции натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы в сочетании с органическими соединениями. Применение добавки возможно при температуре до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, и максимальная дозировка составляет 1,8 %. В состав добавки фирмы «Полипласт» Криопласт П25-1 входят смесь натриевых солей, лигниновой и метиленбиссульфокислоты и противоморозный компонент на основе смеси органических и неорганических солей натрия и калия. Добавку возможно применять при температуре до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировках до 5...6 % от массы цемента. В состав добавки Криопласт СП15-1 входят полиметиленафталинсульфонат натрия и противоморозный компонент формиат натрия. Добавку возможно применять при температуре до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировках до 5...7 % от массы цемента. В состав добавки Криопласт СП15-2 входят полиметиленафталинсульфонат натрия и в качестве противоморозного компонента смесь тиосульфата и роданида натрия. Добавку можно применять при температуре до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировках до 5...7 % от массы цемента.

Отметим, что в рекомендациях по применению комплексных противоморозных добавок многих производителей указываются дозировки в пределах 4...6 % от массы цемента, которые якобы обеспечивают твердение бетона при температурах $-20\text{...}-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очевидно, с этим нельзя согласиться, поскольку подобные дозировки не обеспечивают ожидаемого эффекта при низких температурах. Кроме того, при использовании неорганических противоморозных компонентов в смеси с пластифицирующими добавками повышенные дозировки пластификаторов могут способствовать замедлению кинетики набора прочности. Стараясь не допустить передозировок органических добавок в составе комплексных противоморозных смесей, производители модификаторов, очевидно, снижают дозировки, однако следует помнить, что снижение количества противоморозного компонента приводит и к повышению температуры замерзания жидкой фазы бетона. Из этого следует, что при дозировках комплексных смесей в пределах 4...6 % от массы бетона добавки не способны обеспечить твердение на морозе.

В табл. 1 приведены температуры замерзания водных растворов некоторых неорганических солей, которые свидетельствуют о том, что наиболее эффективными и криоскопическими свойствами будут обладать хлористые соли, в отличие от азотнокислых солей.

Таблица 1

Температура замерзания водных растворов некоторых неорганических солей

CaCl ₂		MgCl ₂		NaCl		KCl		Ca(NO ₃) ₂		NaNO ₂	
Концентрация раствора <i>C</i> , %	Температура замерзания <i>T</i> , °С	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>
4	-2,0	4,9	-3,1	5	-3,1	5	-2,4	4	-1,1	4	-1,8
6	-3,1							6	-1,7	6	-2,8
10	-5,7	9,4 10,5	-7,2 -8,7	10	-6,7	10	-4,9	10	-3	10	-4,7
14	-9,5							14	-4,6		
16	-11,7	14,9	-17,1	15	-11,0	15	-7,6	16	-5,5	15	-7,5
20	-17,6	20,1 20,6	-32,2 -33,6	20	-16,5	19,7	-10,6	20	-7,6	20	-10,8
25	-29			23,3	-21,2			25	-10,8	25	-15,7
31	-55							30	-14,5	28	-19,6
								35	-18,5		

В работе [2] выполнен расчет ожидаемой температуры замерзания водных растворов некоторых противоморозных добавок (табл. 2).

Таблица 2

Ожидаемое понижение температуры замерзания водных растворов добавок

Добавка	Молекулярная масса	Количество добавки, % от массы цемента			
		3	5	7	10
NaCl	58,44	-3,816	-6,365	-8,909	-12,729
KCl	74,56	-2,991	-4,988	-6,982	-9,977
CaCl ₂	110,99	-2,511	-4,189	-5,863	-8,379
MgCl ₂	95,22	-2,929	-4,882	-6,835	-9,765
NaNO ₂	69	-3,232	-5,390	-7,547	-10,780
Ca(NO ₃) ₂	164,09	-1,697	-2,832	-3,966	-5,668
K ₂ CO ₃	138	-2,018	-3,366	-4,715	-6,737
NaBr	102,9	-2,168	-3,612	-5,055	-7,224
Na ₂ SO ₄	142	-2,354	-3,928	-5,502	-7,856
CH ₃ COONa (ацетат Na)	82	-2,719	-4,534	-6,350	-9,073
HCOONa (формиат Na)	68	-3,281	-5,468	-7,659	-10,940

С учетом того, что температура замерзания водных растворов солей пропорциональна молярной концентрации, очевидно, что даже при повышенных дозировках добавок (до 10 % от массы цемента) невозможно создать незамерзающую жидкую фазу бетона при температурах до -30°C . Из бесхлоридных добавок наиболее перспективными будут являться смеси с использованием нитрита, ацетата и формиата натрия.

В качестве одной из добавок для повышения морозостойкости и коррозионной стойкости бетона может быть использована комплексная добавка — электролит, содержащая в своем составе хлористый кальций, нитрат кальция и природный бишофит (шестиводный хлористый магний) волгоградских местонахождений. Большое содержание хлористых солей в бетоне и железобетоне вызывает, с одной стороны, ускорение твердения цемента и бетона, особенно при отрицательных температурах (до -15°C), с другой стороны — активизируется процесс разрушения структуры цементного камня, бетона и арматурной стали. Для компенсации разрушающего действия хлористых солей вводилась добавка — ингибитор нитрат кальция.

Лабораторные исследования образцов из раствора и бетона проводились по стандартным методикам на морозостойкость и коррозионную стойкость. Испытанию подвергались бетоны марок 200, 300, 400, приготовленные на себряковском и вольском портландцементе марки 500. При определении морозостойкости определялась потеря прочности бетона при сжатии в процентах после 150 и 200 циклов. Образцы бетона с комплексной добавкой выдержали все испытания на морозостойкость; у них потеря прочности составила 9,2 % и 1,6 % соответственно. На вольском цементе у контрольных образцов прочности снизилась на 1,9...13,5 %. При исследовании коррозионной стойкости бетонов с добавкой установлено, что коэффициент стойкости бетона в шестимесячном возрасте составил 0,92...0,97. Скорость коррозии

арматуры в бетоне фиксировалась на уровне $0,0020...0,0025 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$. Это свидетельствует об устойчивом пассивном состоянии арматуры в бетоне [11].

Касаясь применения комплексных противоморозных добавок в технологии «холодного» бетона, следует отметить, что пластифицирующие добавки, вводимые в количестве $0,5...1,0 \%$ от массы цемента, используются с целью водоредуцирования и вследствие химического строения и высокой молекулярной массы не снижают температуры замерзания жидкой фазы бетона. Противоморозные компоненты вводятся в большем количестве (до 10% от массы цемента), в зависимости от значения отрицательной температуры. С этой точки зрения пластифицирующий и противоморозный компоненты следует вводить отдельно с целью исключения возможности замедления гидратации при повышенных дозировках пластификатора и обеспечения необходимых условий твердения бетона на морозе за счет повышенного количества противоморозного компонента.

Так, разработана технология переработки побочных продуктов — производных органических алифатических карбоновых кислот производства полиуретанов в товарный продукт — карбоксилат натрия в виде порошка ($57...59 \%$ сухого вещества кристаллогидрата соли органической кислоты) либо в виде $20...30\%$ -го водного раствора. Карбоксилат натрия — малоопасное вещество (4-й класс опасности), безопасное в обращении, коррозионно неактивно, экологически безопасно, так как легко усваивается микроорганизмами почвы и воды.

Карбоксилат натрия испытан в лаборатории кафедры строительных материалов ИАиС ВолгГТУ в качестве пластифицирующей и противоморозной добавки в бетонные смеси и строительные растворы. Получены положительные результаты. Установлено, что введение карбоксилата натрия в количестве $(1 \pm 0,5) \%$ к массе цемента в расчете на безводный продукт позволяет получить равноподвижные смеси при сокращении воды затворения на $10...15 \%$, обеспечить наибольший прирост прочности бетонных образцов к контрольному сроку. Введение добавки в количестве $3...4 \%$ к массе цемента позволяет предотвратить замерзание бетонных смесей и растворов до температуры $-10...-12 \text{ }^\circ\text{C}$ от приготовления до тепловой обработки.

Опробование в производственных условиях показало, что введение добавки 1% позволит снять около 7% цемента, повысить прочность на $15...25 \%$. Растворы карбоксилата натрия имеют слабощелочную среду ($\text{pH } 8...10 \%$), коррозионно не активны к металлам, сплавам, полимерным материалам, добавка не вызывает опасения коррозии арматуры в железобетонных конструкциях [12—14].

С целью определения влияния некоторых противоморозных компонентов комплексных добавок на прочность тяжелого бетона была выполнена серия экспериментов по оценке кинетики твердения в течение 90 сут при температуре $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследования проводились с использованием портландцемента ЦЕМ 32,5Н в бетоне с соотношением цемент : песок : щебень : вода, равным $1,0 : 2,5 : 3,9 : 0,6$. В качестве добавок использовали хлориды кальция и натрия, нитрит натрия, а также ацетаты натрия и кальция, формиат натрия. Результаты исследований, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что практически все добавки обеспечивают достижение бетоном ожидаемой прочности в возрасте 28 сут при твердении в условиях отрицательных

температур. Тем не менее лучшие результаты достигнуты при использовании добавки хлорида кальция и формиата кальция. В целом все добавки обеспечивают достижение бетоном 30 % прочности бетона нормального твердения, что соответствует требованиям ГОСТ 24211-2008.

Таблица 3

Кинетика твердения тяжелого бетона с противоморозными добавками при отрицательных температурах

Портландцемент ЦЕМ I 32,5Н. Расход цемента 290 кг/м ³	Количество добавки, % от массы цемента	Температура твердения, °С	Прочность бетона, МПа, в % от R^{28} нормального твердения			
			7 сут	14 сут	28 сут	90 сут
Без добавки. $R^{28} = 23,0$ МПа	—	18	69	80	100	115
С добавкой NaNO_2 (нитрит натрия)	8	-15	10	23	32	56
С добавкой CaCl_2 (хлорид кальция)	8	-15	18	29	38	61
С добавкой NaCl (хлорид натрия)	8	-15	16	32	40	59
С добавкой $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ацетат кальция)	8	-15	10	20	32	43
С добавкой CH_3COONa (ацетат натрия)	8	-15	9	18	27	39
С добавкой $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (формиат кальция)	8	-15	14	22	35	43

Одним из важнейших способов повышения эффективности применения противоморозных добавок является снижение водопотребности растворимых и бетонных смесей. Это может быть достигнуто следующими технологическими приемами. Первым из них является использование эффективных пластифицирующих добавок — суперпластификаторов и гиперпластификаторов (СП и ГП), которые позволяют снижать водосодержание смесей до 25...30 % и, соответственно, достигать значительного повышения прочности бетона. Вторым приемом является использование тонкомолотых горных пород (каменной муки) с показателем удельной поверхности, близкой к цементам. Основной задачей при использовании каменной муки является повышение эффективности действия СП и ГП. Большинство тонкомолотых плотных и прочных горных пород являются более реологически активными по сравнению с цементными, т. е. подвержены большему пластифицирующему эффекту вследствие их инертности к воде. В работах В. И. Калашникова¹ [15—18] и в наших ранних исследованиях [19] показано, что в присутствии многих СП и ГП минеральные порошки, полученные, например, помолом гранита, диабазы, базальта и других плотных пород, в большей степени разжижаются в присутствии СП и ГП. Смеси цемента и минеральных порошков также являются

¹ Калашников В. И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов : дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж, 1996.

более реологически активными, что позволяет достичь большего снижения водосодержания смесей по сравнению с чисто цементными составами. Этот прием является весьма важным для повышения эффективности противоморозных добавок.

Кроме того, при рационально подобранных дозировках и гранулометрии порошков создается возможность уплотнения структуры и сближения частиц цемента и минерального наполнителя, за счет чего обеспечивается возможность эпитаксиального наращивания продуктов гидратации на гранях частиц микронаполнителя. Подобными свойствами обладают кристаллические структуры горных пород, имеющих параметры кристаллических решеток, близких к параметрам таковых для продуктов гидратации цемента. К подобным минералам относится, например, кальцит [20]. В присутствии тонкодисперсного кальцита происходит ускорение гидратации силикатных фаз цемента и, кроме того, первичные продукты гидратации $C-S-H$ появляются на поверхности частиц кальцита и на поверхности C_3S , вследствие чего поверхность C_3S становится более доступной для дальнейшей гидратации. Диаметр волокон (игл) $C-S-H$ может составлять до 7...10 нм, что позволяет формировать прочный контактный слой на границе раздела фаз, в отличие, например, от более крупных гексагональных пластинок AFm -фаз и еще более крупных пластинок $Ca(OH)_2$. В этом случае происходит уплотнение структуры и создается возможность повышения прочности не только за счет большего снижения водосодержания, но и за счет формирования кристаллизационных контактов между частицами цемента и микронаполнителя. При анализе процессов гидратообразования в цементно-минеральных системах следует учитывать значительные различия свойств поверхностных слоев частиц цемента и наполнителя по сравнению с внутренним материалом зерна. Например, одним из приемов повышения эффективности цементно-минеральных систем является механическая активация (домол) смесей, что способствует не только увеличению удельной поверхности, но и изменению ее энергетического состояния. Например, домол цементно-зольных смесей позволяет значительно повысить гидратационную активность золы вследствие обнажения активных центров на поверхности частиц. Перспективным направлением в технологии наполненных цементно-минеральных систем является возможность использования в качестве микронаполнителей тонкомолотых песков [21].

Таким образом, применение тонкомолотых микронаполнителей в технологии бетонов позволяет получать не только бетонные смеси с низким водосодержанием, но и бетоны с более плотной структурой, обладающие, соответственно, лучшими физико-механическими свойствами.

В последнее время значительный научный и практический интерес представляет использование бинарных минеральных микронаполнителей в бетонах нового поколения [22]. Преимущество бинарных систем заключается в том, что они в определенной степени позволяют снизить некоторые негативные явления при использовании индивидуальных микронаполнителей (различия зарядового состояния поверхности, кристаллического строения частиц и т. д.).

При использовании бинарных микронаполнителей создается возможность не только нивелировать влияние некоторых компонентов, но и заменять дорогостоящие на менее дорогие и более доступные.

С целью выявления возможности замены в порошково-активированных суспензионных бетонах дорогостоящего пылевидного кварца отходами от дробления горных пород была изготовлена серия составов. В качестве тонкодисперсных минеральных компонентов (каменная мука) в суспензиях были использованы широко распространенные тонкомолотые горные породы ($S_{уд} = 320 \dots 500 \text{ м}^2/\text{кг}$), такие как гранит, доломит, высококальциевый известняк, диабаз, а также полученные помолом каменных пород Пензенской области — песчаника и доломитизированного известняка. Составы и свойства полученных бетонов приведены в табл. 4. Количество воды при приготовлении смесей подбиралось таким образом, чтобы получить распływ конуса Хегерманна в пределах 30...34 см.

В качестве контрольной была изготовлена смесь с использованием пылевидного кварца, липецкого микрокремнезема, белого цемента СЕМ 52,5R (Дания) и ГП Melflux 5581F (см. табл. 4, состав 4). Расплыв конуса Хегерманна у контрольной суспензии составил 30 см при $V / T = 0,123$; объемное содержание водно-дисперсной фазы $C_{вд}^v = 62 \%$; плотность бетонной смеси 230 кг/м^3 .

Высокопрочный известняк имел, в отличие от доломита и кальцита, более высокую открытую пористость: 1,5...2,0 % (доломит — 0,5...1,0 %, кальцит — 0,7...0,8 %). Однако суспензия, приготовленная на основе доломитизированного известняка, обладала расплывом конуса Хегерманна 30 см при $V / T = 0,116$ (состав 1). Для суспензии с кальцитом распływ конуса Хегерманна составил 32 см при $V / T = 0,123$ (состав 5).

Наилучшей реологической активностью обладал доломит. Так, при $V / T = 0,117$ (состав 2) распływ конуса Хегерманна 34 см, и при $V / T = 0,099$ распływ конуса Хегерманна 29 см (состав 3).

Как видно из табл. 4 (состав 6), реотехнологические показатели суспензии, изготовленной с использованием кварцевого песчаника (г. Пенза), оказались аналогичными контрольному составу. Это объясняется тем, что песчаники по происхождению состоят из цементированных зерен песка и в тонкомолотом состоянии они имеют отрицательно заряженную поверхность, но в присутствии цемента возможна частичная перезарядка поверхности частиц, что позволяет повышать адсорбцию функциональных групп СП на частицах песчаника и, соответственно, повышать эффективность действия СП и ГП.

Реакционно-порошковые смеси, полученные с использованием магматических горных пород (см. табл. 4, состав 7 и состав 8) — диабаз и гранита — имели распльвы конуса Хегерманна 32 и 31 см соответственно при $V / T = 0,115$ и $0,123$. Незначительное увеличение реотехнологических показателей обусловлено неоднородной структурой данных пород, на частицах которой локализованы как положительно, так и отрицательно заряженные участки. Ранее выполненные исследования² показали, что водные суспензии гранитной муки в присутствии ГП разжижаются лучше, чем цементные.

² *Белякова Е. А.* порошковые и порошково-активированные бетоны с использованием горных пород и зол ТЭЦ : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Пенза, 2013.

Реотехнологические показатели реакционно-порошковых суспензионных бетонных смесей
и прочностные показатели бетонов нового поколения

Обозначение состава	Компоненты бетонной смеси, расход на 1 м ³ , кг	Расплыв конуса Хегерманна, см	$\rho_{вл}$, кг/м ³	$R_{сж}^{28}$, МПа	$\sigma_{Rc}^{уд}$, кг/МПа
Состав 1	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 655. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 983. Известняк (Пенза), $S_{уд} = 280$ м ² /кг — 328. В / Т = 0,116	30	230	110,5	5,93
Состав 2	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 670. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц	34	234	105,4	6,36
	Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 1005. Доломит (Воронеж), $S_{уд} = 445$ м ² /кг — 335. В / Т = 0,117				
Состав 3	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 683. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8% Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 1025. Доломит (Воронеж), $S_{уд} = 445$ м ² /кг — 342. В / Т = 0,099	29	233	113,1	6,04
Состав 4	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 664. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 996. Микрокварц, $S_{уд} = 320$ м ² /кг — 332. В / Т = 0,123	30	230	113,9	5,83

Окончание табл. 4

Обозначение состава	Компоненты бетонной смеси, расход на 1 м ³ , кг	Распływ конуса Хегерманна, см	$\rho_{вл}$, кг/м ³	$R^{28}_{сж}$, МПа	$\sigma^{уд}_{Rc}$, кг/МПа
Состав 5	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 669. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 1004. Известняк (Тольятти), $S_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 335 В / Т = 0,123	32	232	115,6	5,79
Состав 6	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 657. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 986. Песчаник (Пенза), $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 329. В / Т = 0,123	30	223	103,7	6,34
Состав 7	Цемент белый СЕМ I 52,5 (Дания) — 660. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 990. Диабаз, $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 330. В / Т = 0,123	31	230	107,1	6,16
Состав 8	Цемент белый ЦЕМ I 42,5 ОАО «Щуровский цемент» — 690. Микрокремнезем марки МК-85 — 10 % Ц. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 1035. Гранит, $S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 345. В / Т = 0,115	32	230	108,8	6,33
Состав 9	Цемент белый ЦЕМ I 42,5 ОАО «Щуровский цемент» — 697. ГП Melflux 5581F — 0,8 % Ц. Тонкий песок фр. 0,16...0,63 мм — 1046. Известняк (Тольятти), $S_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 349. В / Т = 0,115	33	233	112,2	6,21

В целом исследования показали, что применение бинарных микронаполнителей в качестве реологически активной матрицы для бетонов совместно с ГП и микрокремнеземом позволяет достигать показателей прочности образцов в пределах 103...115 МПа. Замена тонкомолотого микрокварца на более дешевые микронаполнители, как правило, не приводит к снижению прочности.

Выполненный анализ и проведенные исследования позволили сформулировать основные рекомендации по повышению эффективности применения комплексных противоморозных добавок для «холодных» бетонов:

1. С целью обеспечения возможности твердения бетонов при отрицательных температурах необходимо применять противоморозные компоненты в дозировках, в зависимости от значения температуры, с учетом их влияния на кинетику формирования начальной кристаллизационной структуры бетона с целью исключения возможности негативного влияния добавок на нее при раннем замораживании.

2. Пластифицирующие добавки необходимо вводить отдельно с противоморозными, в дозировках, применяемых для бетонов нормального твердения (0,5...1,0 % от массы цемента), с учетом возможного замедляющего действия добавок на цементные системы при повышенных дозировках.

3. С целью повышения эффективности действия СП и ГП и снижения водопотребности растворных и бетонных смесей следует использовать реологически активные матрицы, состоящие из смеси цемента и моно- или бинарных микронаполнителей (каменной муки). Бинарные микронаполнители являются более универсальными. Целесообразно в качестве микронаполнителей использовать тонкомолотые плотные и прочные горные породы, обладающие не только реологической, но и гидратационной активностью. В качестве минеральной добавки целесообразно использовать также тонкомолотый песок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Мионов С. А.* Теория и методы зимнего бетонирования. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Стройиздат, 1975. 700 с.
2. *Тараканов О. В.* Цементные материалы с ускоряющими и противоморозными добавками на основе вторичного сырья. Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и стр-ва, 2003. 421 с.
3. *Тараканов О. В.* Цементные материалы с добавками углеводоов. Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и стр-ва, 2003. 166 с.
4. *Tarakanov O. V., Belyakova E. A., Yurova V. S.* Complex Organomineral Additives with Hardening Accelerator (Scopus) Materials Engineering and Technologies for Production and Processing IV // 4th International Conference on Industrial Engineering (4th ICIE 2018) Solid State Phenomena. Vol. 284. Switzerland, 2018. Pp. 929—935.
5. *Ramachandran V. S., Feldman R. F., Beaudoin J. J.* Concrete Science. Heyden. London, 1981. P. 427.
6. *Yamamoto V.* Retarders of Concrete and Their Effects on Setting Time and Shrinkage. Joint Highway Research Project C 36 47 L, 1972. P. 181.
7. *Young J. F.* A Review of the Mechanism of Set Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures // Cement and Concrete Research. 1972. No. 2. Pp. 415—433.
8. *Тейлор Х. Ф.* Химия цементов. М. : Стройиздат, 1969. 250 с.
9. The Influence of Plasticizer on the Composition of Cement Stone Hydration Products (Web of science) / O. V. Tarakanov, E. A. Belyakova, V. I. Kalashnikov, O. V. Grintsova, N. I. Makridin // Advances Engineering Research. International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science (ASMEMS, 2016). Vol. 93. South Korea, 2016. Pp. 186—191.

10. Tarakanov O. V., Belyakova E. A., Yurova V. S. On the issue of expanding the base of mineral and complex additives for cement (Scopus) // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 135. P. 6.
11. Акчури́н Т. К., Агеев Ю. С., Перфи́лов В. А., Хромо́в А. В. Исследование физико-механических свойств бетона с комплексной добавкой при действии отрицательных температур и солевой коррозии : информ. л. № 51-172-00. Волгоград : ЦНТИ, 2000. 3 с.
12. Акчури́н Т. К., Потапова О. К., Стефаненко И. В. Использование сырьевых ресурсов Волгоградской области в технологии строительных материалов : моногр. Волгоград : Изд-во ВолгГАСА, 1999 с.
13. Акчури́н Т. К., Медведько С. В., Хромо́в А. В. Исследование возможности использования карбоксилата натрия (КН) в качестве добавки в бетоны и растворы // Современные проблемы строительного материаловедения : Четвертые акад. чтения РААСН : материалы Международ. науч.-техн. конф. Пенза, 1998. Ч. II. С. 27—29.
14. Медведько С. В., Акчури́н Т. К., Осадченко И. М. Использование карбоксилата натрия в качестве пластифицирующей и противоморозной добавки в бетоны и растворные смеси : информ. л. № 369-97. Волгоград : ЦНТИ, 1999. 2 с.
15. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 1. Виды реологических матриц в бетонной смеси и стратегия повышения прочности бетона и экономии его в конструкциях // Технологии бетонов. 2007. № 5. С. 8—10.
16. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 2. Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения // Технологии бетонов. 2007. № 6. С. 8—11.
17. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 3. От высокопрочных и особо высокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего // Технологии бетонов. 2008. № 1. С. 22—26.
18. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов, совместно размолотых с цементом или минеральными породами / В. И. Калашников, М. Н. Мороз, О. В. Тараканов, Д. В. Калашников, О. В. Суздальцев // Строительные материалы. 2014. № 9. С. 70.
19. Тараканов О. В., Белякова Е. А. Формирование микроструктуры цементных материалов с минеральными и комплексными добавками // Региональная архитектура и строительство. 2017. Вып. 4(33). С. 60—66.
20. Тараканов О. В., Пронина Т. В. Гидратация и твердение цементных материалов с добавками минеральных шлаков. Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и стр-ва, 2006. 152 с.
21. Kalashnikov V. I. Super- and hyper-plasticizers. Silica fumes. A new generation of concretes with low specific cement consumption per strength unit // ALITINFORM Concrete. 2011. No. 4(21). Pp. 52—60.
22. Тараканов О. В., Акчури́н Т. К., Белякова Е. А., Москвин Р. Н. Расширение базы комплексных органоминеральных добавок в технологии бетона // Вестн. ВолгГАСУ. 2022. Вып. 3(88).

© Тараканов О. В., Акчури́н Т. К., Ерофеева И. В., Белякова Е. А., 2022

Поступила в редакцию
в сентябре 2022 г.

Ссылка для цитирования:

Тараканов О. В., Акчури́н Т. К., Ерофеева И. В., Белякова Е. А. Повышение эффективности действия противоморозных добавок в технологии бетона // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2022. Вып. 4(89). С. 114—129.

Об авторах:

Тараканов Олег Вячеславович — д-р техн. наук, проф., Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Российская Федерация, 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28; tarov60@mail.ru

Акчури́н Талгатъ Кадимович — советник РААСН, канд. техн. наук, проф., зав. каф. строительных материалов и специальных технологий, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; Scopus ID: 57190967539; info@vgasu.ru

Ерофеева Ирина Владимировна — канд. техн. наук, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева. Российская Федерация, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68; ira.erofeeva.90@mail.ru

Белякова Елена Александровна — канд. техн. наук, доц. каф. кадастра недвижимости и права, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Российская Федерация, 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28; var_lena@mail.ru

Oleg V. Tarakanov^a, Talgat K. Akchurin^b, Irina V. Erofeeva^c, Elena A. Belyakova^a

^a *Penza State University of Architecture and Construction*

^b *Volgograd State Technical University*

^c *Ogarev Mordovia State University*

IMPROVING THE EFFECTIVENESS OF ANTIFREEZE ADDITIVES IN CONCRETE TECHNOLOGY

The main aspects of the use of complex antifreeze additives in concrete are analyzed. A series of experiments was performed to evaluate mineral additives for the kinetics of concrete hardening in the cold. The expediency of using mono- and binary micro-fillers together with super- and hyperplasticizers in cement-mineral suspensions in order to increase the effectiveness of super- and hyperplasticizers is shown. Recommendations on the design of complex antifreeze additives for “cold” concrete have been developed.

Key words: complex antifreeze additives, “cold” and “warm” concretes, mineral additives, freezing point, super- and hyperplasticizers, acceleration and deceleration of hardening, crystallization structure, hardening, strength, binary mineral mixtures, cement-mineral suspensions, plasticity of mixtures.

For citation:

Tarakanov O. V., Akchurin T. K., Erofeeva I. V., Belyakova E. A. [Improving the effectiveness of antifreeze additives in concrete technology]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura* [Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture], 2022, iss. 4, pp. 114—129.

About authors:

Oleg V. Tarakanov — Doctor of Engineering Sciences, Professor, Penza State University of Architecture and Construction. 28, Germana Titova st., Penza, 440028, Russian Federation; tarov60@mail.ru

Talgat K. Akchurin — Candidate of Engineering Sciences, Professor, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; Scopus ID: 57190967539; info@vgasu.ru

Irina V. Erofeeva — Candidate of Engineering Sciences, Ogarev Mordovia State University. 68, Bolshevistskaya st., Saransk, 430005, Russian Federation; ira.erofeeva.90@mail.ru

Elena A. Belyakova — Candidate of Engineering Sciences, Penza State University of Architecture and Construction. 28, Germana Titova st., 440028, Penza, Russian Federation; var_lena@mail.ru