

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК, ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СХВАТЫВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, А.В. Вольф

*Рассмотрен возможный механизм действия различных химических добавок, замедляющих схватывание цементного теста. Показано, что роль большинства добавок-замедлителей схватывания заключается в повышении концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе цементного теста в начальный период гидратации.*

## **Введение**

Наиболее распространены два типа добавок, влияющих на скорость процессов, происходящих при гидратации и твердении цемента: добавки-замедлители схватывания и добавки-ускорители твердения.

Схватывание представляет собой процесс перехода цементного теста из жидкотекучего состояния в состояние твердого тела.

Начальные реакции портландцементного клинкера с водой протекают очень быстро и приводят к потере пластичности цементного теста, раствора или бетона. С целью удлинения сроков, при которых смеси на основе цемента сохраняют необходимую пластичность, при производстве портландцемента для регулирования скорости начальных реакций вводят различные химические добавки. На цементных заводах России в качестве такой добавки используется преимущественно природный гипсовый камень  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В мировой практике широко применяются добавки в цемент, которые одновременно являются водопонижителями и замедлителями схватывания: лигносульфонат – кальциевые и натриевые соли лигносульфоновых кислот; соли гидроксикарбоновых кислот и сами кислоты; углеводы – глюкоза, сахароза, глицерин. Многие водопонижающие добавки замедляют схватывание, а замедлители схватывания уменьшают водопотребность.

Наибольшей популярностью в США и Японии пользуются лигносульфонат и его модификации, гидроксикарбоновые кислоты, гидроксिलированные полимеры, а также различные сочетания этих добавок с формиатом натрия и мелассой.

Кроме перечисленных известен целый ряд добавок, замедляющих протекание реакций гидратации в начальный период: растворимые бораты, фосфаты, молотая негашеная известь, гидроксиды и соли свинца, меди, цинка.

В некоторых случаях, кроме добавок-замедлителей, введенных при изготовлении

цемента, необходимо их дополнительное введение при изготовлении бетонных смесей. Наиболее часто встречающиеся ситуации, когда необходимо использование добавок-замедлителей:

1. Бетонирование в жаркую погоду, когда при длительном транспортировании, перегрузке бетонной смеси в промежутке между перемешиванием и укладкой может возникнуть раннее схватывание и потеря удобоукладываемости.

2. При тампонировании глубоких скважин, когда температура на глубине составляет  $90^\circ\text{C}$  и выше.

3. При строительстве больших объектов введение замедлителей обеспечивает хорошую укладку в течение всего периода укладки смеси и предотвращает образование холодных швов.

4. При строительстве больших плотин для предотвращения трещинообразования температура твердеющего бетона должна быть низкой. Снижение тепловыделения при твердении достигается за счет введения замедлителей.

Время схватывания обычно уменьшается с возрастанием температуры вследствие увеличения скорости реакции, поэтому при повышенной температуре требуется большее количество замедлителей.

В настоящее время не выработаны единые принципы оценки эффективности действия различных добавок замедлителей. В отечественной и зарубежной литературе не уделяется достаточного внимания выяснению механизма влияния добавок, действие каждой объясняется, как правило, несколькими причинами.

Без четкого понимания механизма влияния трудно выбрать виды наиболее эффективных добавок и определить их количество. В большинстве случаев тип добавки и ее количество определяются экспериментально. Теоретическое обоснование протекающих процессов может подарить нам возможность предвидения результатов и отдаленных по-

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК, ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СХВАТЫВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

следствий применения химических добавок-замедлителей.

Большинство исследователей убеждены, что замедление схватывания происходит вследствие адсорбции замедлителя на поверхности цементных зерен и продуктов гидратации, а также вследствие образования продуктов гидратации, создающих защитную пленку, препятствующую проникновению воды к внутренней части зерен. Так, в частности, объясняется замедляющее влияние гипса на гидратацию трехкальциевого алюмината и цемента. [1]

Однако таким механизмом влияния добавок не удается объяснить замедляющий эффект многих из них [2] и было высказано мнение, что видимо, нет единого механизма, с помощью которого можно истолковать действие всех замедлителей. Одновременно автор отметил, что замедляющее действие в некоторых случаях зависит от pH среды.

Как уже было отмечено, при производстве цемента в России в качестве добавки, замедляющей схватывание, используется двухводный гипс. Изучению его влияния на гидратацию трехкальциевого алюмината посвящено большое количество работ, результаты которых достаточно противоречивы. Некоторые авторы утверждают, что гидратация  $C_3A$  происходит одинаково быстро как в составе молотого клинкера, так и в составе цемента, содержащего добавки-замедлители. Степень гидратации  $C_3A$  в цементах с добавками и без добавок одинаково высока.

Необходимо отметить, что портландцементные клинкеры, выпускаемые заводами России, являются низкоалюминатными. Есть виды цемента, в которых расчетное содержание  $C_3A$  ограничивается 2-5%, а фактическое может быть еще меньше, но, тем не менее, в составе этих цементов есть добавка гипса, замедляющая их схватывание.

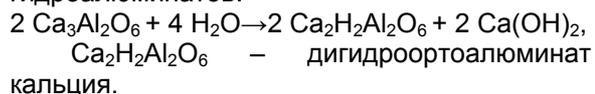
### **Экспертная часть**

Рассмотрим возможный механизм действия  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  на совместную гидратацию  $C_3A$  и  $C_3S$  в начальный период.

Процесс взаимодействия с водой силикатов и алюминатов кальция является гидролитическим разложением солей сильного основания и слабых кислот, сопровождающимся образованием кислых солей (гидросолей) и выделением гидроксида кальция. В дальнейшем выделившийся  $Ca(OH)_2$  может частично или полностью прореагировать с гидросолями с образованием гидроксогидросолей или гидроксосолей. При гидратации си-

ликатов кальция этот процесс протекает медленно, гидросиликаты превращаются в гидроксогидросиликаты кальция, возрастает общая основность продуктов гидратации. При гидратации алюминатов кальция связывание  $Ca(OH)_2$  происходит сразу по мере его выделения.

Установлено, что гидратация  $C_3A$  в нормальных условиях сопровождается одновременным образованием двух гексагональных гидроалюминатов:



Весь выделившийся гидроксид кальция связывается одной из двух молекул дигидроортоалюмината кальция с образованием гидроксоортоалюмината кальция состава  $Ca_4Al_2O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$ . Образовавшиеся продукты, в специальной литературе обозначаются как  $C_2AH_8$  и  $C_4AH_{(13-19)}$ . При гидратации  $C_3A$  в присутствии добавки известны образуются только  $Ca_4Al_2O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$  или  $Ca_3Al_2O_6 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ . Гидратация  $C_3A$  в составе цемента без гипса на первом этапе сопровождается образованием только последнего продукта. Следовательно, при гидратации  $C_3A$  в составе цемента происходит связывание продуктами его гидролиза части гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов-силикатов. Продукты гидратации каждой молекулы  $C_3A$  связывают из жидкой фазы дополнительно одну молекулу  $Ca(OH)_2$ . Таким образом, процесс гидролиза трехкальциевого алюмината способен значительно ускорить процесс гидролиза  $C_3S$  и  $C_2S$  за счет связывания одного из продуктов реакции –  $Ca(OH)_2$ . Большая скорость реакций, протекающих в начальный период, приводит к быстрому схватыванию цементного теста.

При гидратации  $C_3A$  в составе цемента в присутствии гипса первым продуктом его взаимодействия с водой является двойная соль – трисульфогидроортоалюминат кальция  $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ , минерал эттрингит.

### **Результаты и обсуждение**

Традиционной стала точка зрения, что образующийся малорастворимый эттрингит создает труднопроницаемую пленку на поверхности зерен  $C_3A$ , что замедляет его гидратацию. В настоящее время такое объяснение не кажется убедительным, поскольку результаты многих исследований подтверждают, что в присутствии гипса не снижается

скорость гидратации  $C_3A$ . Кроме того, образующийся этtringит занимает значительный объем и отслаивается от поверхности зерна, что создает возможность доступа к зерну необходимых количеств воды и растворенных в ней веществ.

С нашей точки зрения, оказывает влияние тот факт, что при образовании этtringита не происходит связывания гидроксида кальция, его концентрация в жидкой фазе повышается, что приводит к повышению pH среды и замедлению гидратации силикатов кальция. Следствием этого является замедление схватывания цементного теста.

Если гидратация протекает по такой схеме, то введение гипса в начальный период не замедляет гидратацию трехкальциевого алюмината. В зависимости от того есть или нет добавки двуводного гипса ускоряется или замедляется процесс гидратации силикатов, хотя в дальнейшем при создающейся высокой концентрации  $Ca(OH)_2$  в жидкой фазе возможно замедление гидратации и  $C_3A$  и уменьшение количества образующегося этtringита. В присутствии гипса трехкальциевый алюминат и минералы силикаты оказывают обоюдное влияние на гидратацию друг друга, пока не будет связано основное количество сульфата кальция. Рассматриваемый механизм позволяет также объяснить замедляющее действие хлорида кальция, когда он присутствует в небольшом количестве.

Двуводный сульфат кальция удобен как замедляющая добавка, поскольку характеризуется растворимостью 2 г/л и концентрация сульфатных ионов в жидкой фазе остается низкой в продолжении всего процесса. Такая концентрация обеспечивает только возможность получения этtringита, отличающегося низкой растворимостью. Введение других сульфатных добавок, например, полуводного гипса приводит к резкому ускорению схватывания, так как он имеет растворимость 10 г/л и способен создать в жидкой фазе такую концентрацию ионов  $SO_4^{2-}$ , при которой возможно образование и кристаллизация гидроксо-сульфата кальция  $Ca(OH)_2 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ . При этом связывается большое количество гидроксида кальция, что способствует ускорению гидролиза силикатов кальция. При использовании двуводного гипса концентрация  $SO_4^{2-}$  в жидкой фазе недостаточна для образования гидроксосульфата кальция.

В портландцементных с низким содержанием  $C_3A$ , гидратация последнего не оказывает заметного ускоряющего действия на

гидролиз минералов-силикатов, но аналогичную роль играют алюмоферриты кальция.

Кроме того в материалах международных конгрессов отмечается, что гидросиликатная фаза, образующаяся при гидратации цемента, содержит в своем составе заметное количество сульфатных групп, что указывает на возможность образования гидросульфосиликатов кальция. В этом случае гипс оказывает такое же влияние, как и при гидратации трехкальциевого алюмината. Сульфатная группа в крупной молекуле гидросиликата занимает место, которое могло быть занято группами  $CaOH^+$ . В результате большее количество этих групп остается в жидкой фазе, повышая pH среды и замедляя протекающие реакции гидролиза силикатов.

Недостатком сульфата кальция, как добавки, замедляющей схватывание цемента, является возможность образования в его присутствии гидросульфалюминатов кальция, в том числе этtringита. Взаимные превращения гидросульфалюминатов кальция, а также их разрушение при изменении условий твердения и службы, могут привести к снижению прочности цементного камня.

По рассмотренному механизму, видимо, осуществляется влияние всех растворимых солей на гидратацию цемента в раннем периоде, таких как соли свинца, олова, меди, железа, алюминия мышьяка, сурьмы. Вполне возможно, что в первую очередь протекает обменная реакция солей с  $Ca(OH)_2$  с образованием солей кальция и гидроксидов перечисленных соединений. Последние, находясь в гелеобразном состоянии, могут создавать пленку на поверхности зерен цемента, что также может способствовать замедлению реакций гидратации. В то же время образовавшиеся гидроксиды могут занимать место групп  $CaOH^+$  в крупной молекуле гидросиликатов со всеми вытекающими последствиями.

Действие добавок может быть неодинаковым по отношению к индивидуальным составляющим цемента, фиксируется результирующий эффект их влияния.

Так, хлорид кальция ускоряет твердение цемента, хотя замедляет гидратацию трехкальциевого алюмината. Кроме того, добавки могут оказывать влияние через физические факторы [3]. Органические добавки-водопонизители оказывают замедляющее воздействие за счет образования пленок на поверхности цементных частиц, замедляющих доступ воды к ним (казеин, декстрин). Определенную роль играет заряд, получаемый частицами цемента и продуктами его

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК, ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СХВАТЫВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

гидратации при введении добавки. Адсорбция лигносульфатных анионов на частицах цемента приводит к их взаимному отталкиванию, препятствуя сближению.

Лигносульфонаты представляют собой смолоподобный продукт, получаемый при гидролизе древесины. Наиболее распространены лигносульфонаты кальция и натрия.

Технические лигносульфонаты содержат до 30% углеводов, в основном сахара, которые в процессе очистки лигносульфонатов могут превратиться в кислоты (глюконовая и другие). Наличие таких примесей усиливает замедляющее действие лигносульфонатов на процесс схватывания цемента.

Чаще всего имеет место комбинация действующих в разной мере механизмов замедления в зависимости от типа добавки, состава вяжущего и условий твердения. Но для большинства добавок можно выделить главное начало, определяющее их основное влияние.

Как уже отмечалось выше, широкое применение в качестве добавок-замедлителей получили гидроксокарбоновые кислоты и их соли (глюконовая, лимонная, винная, малеиновая и др.), вследствие их высокой растворимости и невысокой стоимости.

Проведенные нами эксперименты показали, что в растворах таких гидроксокарбоновых кислот как лимонная и винная, способны в значительной степени растворяться минералы-силикаты из состава портландцемента. Они также хорошо растворимы в растворах буре, борной кислоты и сахара, являющихся сильными замедлителями. При растворении минералов-силикатов в указанных растворах образуются кальциевые соли данных соединений, легко гидролизующиеся с выделением  $\text{Ca}^{2+}$  и  $2\text{OH}^-$ .

Замедляющее действие этих соединений может быть объяснено значительным

повышением в их присутствии концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и увеличением pH среды.

Аналогичное влияние оказывает раствор трилона В.

### **Заключение**

Анализ литературных данных и результаты наших исследований позволяют предположить, что роль большинства химических добавок, являющихся замедлителями схватывания, заключается в повышении концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе цементного теста в начальный период гидратации. При этом механизм исполнения этой роли может быть различным, но результирующий эффект одинаков – повышение pH жидкой фазы цементного теста.

Эффективность добавок тем выше, чем больше повышается концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе при введении единицы массы добавки в состав цементного теста.

Таким образом, наиболее сильными замедлителями схватывания являются химические соединения, способные растворять клинкерные минералы или часть из них, связывая кальций из их состава в легко гидролизующиеся соли, что способствует повышению концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и показателя pH жидкой фазы цементного теста. Это приводит к снижению скорости гидролиза клинкерных минералов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетоны. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 324.
2. Тэйлор Х.Ф.У. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – С.560.
3. Рамачандран Р.Б. Наука о бетоне: физико-химическое бетоноведение. – М.: Стройиздат, 1986. – С. 278.