

Курс лекций

по дисциплине

**Добавки в бетоны и
растворы**

Автор

доцент, канд. техн. наук Касторных Л.И.

Аннотация

Курс лекций предназначен для студентов очной и заочной форм обучения направления 08.03.01 «Строительство» профиля «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» в качестве основного учебного материала.

Автор



доцент, канд. техн. наук,
доцент кафедры «Технологический инжиниринг и
экспертиза в стройиндустрии»
Касторных Любовь Ивановна

Оглавление

1 лекция	Классификация добавок для бетонов и строительных растворов	4
2 лекция	Минеральные добавки для бетонов и строительных растворов	14
3 лекция	Добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей	29
4 лекция	Добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов	53
5 лекция	Добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства	74
6 лекция	Фотокаталитические и биоцидные добавки	90
Вопросы для контроля		106

**ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ**



ЛЕКЦИЯ 1

**Классификация добавок для
бетонов и строительных растворов**



Нормативная база

ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов.
Общие технические условия,
ГОСТ 30459-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов.
Определение и оценка эффективности.

Добавки в зависимости от основного эффекта действия подразделяют на **4 класса**.

1 Добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей

2 Добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов

3 Добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства

4 Минеральные добавки



1 Добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей:

- пластифицирующие:
 суперпластифицирующие,
 пластифицирующие;**
- водоредуцирующие (водопонижающие):
 суперводоредуцирующие,
 водоредуцирующие;**
- стабилизирующие (водоудерживающие);**
- регулирующие сохраняемость подвижности;**
- увеличивающие воздухо- (газо) содержание.**



2 Добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов:

- регулирующие кинетику твердения:
ускорители,
замедлители;**
- повышающие прочность;**
- снижающие проницаемость;**
- повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре;**
- повышающие морозостойкость;**
- повышающие коррозионную стойкость;**
- расширяющие.**



3 Добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства:

- противоморозные:
 - для «холодного» бетона,
 - для «теплого» бетона;
- гидрофобизирующие (водоотталкивающие);
- фотокаталитические (пылеотталкивающие).

4 Минеральные добавки

В зависимости от характера взаимодействия с продуктами гидратации цемента подразделяют на типы:

- тип I – активные;
- тип II – инертные.



Активные минеральные добавки (АМД) вступают в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента и могут быть заменителями цемента.

АМД подразделяют на следующие группы:

- обладающие вяжущими свойствами;
- обладающие пуццолановой активностью;
- обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью.

Инертные минеральные добавки не вступают в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента и являются наполнителями.



Показатели основного эффекта действия и критерии эффективности добавок

Классы и подклассы добавок	Показатель основного эффекта действия добавок	Критерий эффективности добавок	Возможные дополнительные эффекты действия добавок
1.1 Пластифицирующие	Увеличение подвижности:		Замедление схватывания смесей и твердения бетонов и растворов в ранние сроки; увеличение расслаиваемости смесей; воздухововлечение; повышение деформаций усадки и ползучести бетонов и растворов
1.1.1 Супер-пластифицирующие	- бетонной смеси - растворной смеси	От П1 до П5 От П _к 1 до П _к 4	
1.1.2 Пластифицирующие	- бетонной смеси - растворной смеси	От П1 до П2–П4 От П _к 1 до П _к 2 – П _к 3	
1.2 Водоредуцирующие	Уменьшение количества воды затворения		Снижение расслаиваемости смесей и проницаемости бетонов и растворов; повышение прочности, морозостойкости и коррозионной стойкости, снижение деформаций усадки и ползучести бетонов и растворов
1.2.1 Супер-водоредуцирующие		Более 20 %	
1.2.2 Водоредуцирующие		От 7 % до 20 %	

ЛЕКЦИЯ 1_Классификация добавок для бетонов и строительных растворов



Классы и подклассы добавок	Показатель основного эффекта действия добавок	Критерий эффективности добавок	Возможные дополнительные эффекты действия добавок
1.3 Стабилизирующие	Снижение раствороотделения и/или водоотделения смесей	В 2 раза и более	Повышение водоудерживающей способности и однородности, улучшение перекачиваемости, замедление схватывания, изменение удобоукладываемости смесей; повышение однородности, замедление твердения бетонов и растворов
1.4 Регулирующие сохраняемость подвижности	Увеличение или снижение времени сохраняемости первоначальной подвижности смесей	В 1,5 раза и более	Изменение кинетики нарастания прочности и тепловыделения бетонов и растворов; образование высолов
1.5 Увеличивающие воздухо- (газо) содержание смеси. Воздухововлекающие, газообразующие, пенообразующие	Увеличение объема воздуха (газа) в смесях тяжелых и мелкозернистых бетонов и растворов	На 2 % – 6 %	Изменение подвижности, снижение расслаиваемости смесей; повышение коррозионной стойкости и морозостойкости, изменение водопоглощения и водонепроницаемости, снижение прочности бетонов; снижение плотности и теплопроводности легких и ячеистых бетонов
	Обеспечение требуемого объема вовлеченного воздуха (выделившегося газа): - в смесях легких конструкционных бетонов	От 1,5 до 6 %	
	- в смесях легких конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных бетонов	Свыше 6 % до 30 %	
	- в ячеистобетонных смесях	От 15 % до 90 %	

ЛЕКЦИЯ 1_Классификация добавок для бетонов и строительных растворов



Классы и подклассы добавок	Показатель основного эффекта действия добавок	Критерий эффективн. добавок	Возможные дополнительные эффекты действия добавок
2.1 Регулирующие кинетику твердения	Увеличение прочности бетонов и растворов:		Повышение электропр-ти смесей, бетонов и растворов; увеличение скорости тепловыделения бетонов и растворов; образование высолов
2.1.1 Ускорители	- в возрасте 1 сут. норм. тверд. - после ТВО	На 30 % и более На 20 % и более	
2.1.2 Замедлители	Снижение прочности бетонов и раств. в возрасте 1, 2 или 3 сут. норм. твердения при снижении прочности в возрасте 28 сут. не более чем на 5 %	На 30 % и более	Повышение подвижности смеси и ее сохраняемости; снижение скорости тепловыделения бетонов и растворов
2.2 Повышающие прочность	Увеличение прочности бетонов и растворов в проектном возрасте	На 20 % и более	Снижение проницаемости, повышение коррозионной стойкости, снижение усадки и ползучести бетонов и растворов
2.3 Снижающие проницаемость	Увеличение марки бетонов и растворов по водонепроницаемости	На 2 марки и более	Изменение удобоукладываемости смесей; увеличение прочности, повышение коррозионной стойкости и морозостойкости бетонов и растворов и их защитного действия по отношению к стальной арматуре
2.4 Повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре (ингибиторы коррозии стали)	Отсутствие коррозии арматуры	Плотность тока пассивации стали не более 10 мА/см ² при потенциале + 300 мВ	Увеличение подвижности смесей; снижение проницаемости, увеличение электропроводности бетонов и растворов

ЛЕКЦИЯ 1_Классификация добавок для бетонов и строительных растворов



Классы и подклассы добавок	Показатель основного эффекта действия добавок	Критерий эффективн. добавок	Возможные дополнительные эффекты действия добавок
2.5 Повышающие морозостойкость	Повышение морозостойкости бетонов и растворов	На 2 марки и более	Снижение плотности, изменение прочности, проницаемости и водопоглощения бетонов и растворов
2.6 Повышающие коррозионную стойкость	Увеличение стойкости бетонов и растворов по отношению: - к <u>коррозионно-активным средам</u> - к внутренней коррозии	В 1,5 раза и более Обеспечение деформаций расшир. не более 0,04 %	Изменение технологических свойств смесей и физико-технических свойств бетонов и растворов
2.7 Расширяющие	Компенсация усадки, обеспечение деформаций расширения бетонов и растворов	Обеспечение деформаций расширения 0,2 % и более	Снижение времени сохраняемости удобоукладываемости смесей; увеличение скорости тепловыделения, ускорение схватывания, снижение проницаемости, повышение прочности, коррозионной стойкости, морозостойкости и трещиностойкости бетонов и растворов
3.1 Противоморозные 3.1.1 Для «холодного» бетона и раствора 3.1.2 Для «теплого» бетона и раствора	Набор прочности бетонами и растворами в возрасте 28 сут.	30 % и более контрольного состава нормального твердения 95 % и более контрольного состава нормального твердения	Снижение времени сохраняемости удобоукладываемости смесей; повышение электропроводности бетонов и растворов; образование высолов
3.2 Гидрофобизирующ.	Снижение водопоглощения бетонов и растворов Гидрофобизирующая способность добавки	В 2 раза и более По ГОСТ 10834	Снижение скорости тепловыделения, замедление скорости схватывания и твердения, снижение прочности, повышение морозостойкости и коррозионной стойкости бетонов и растворов

ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ



ЛЕКЦИЯ 2

**Минеральные добавки для бетонов
и строительных растворов**



Нормативная база

ГОСТ Р 56592-2015 Добавки минеральные. Технические условия,
ГОСТ Р 56593-2015 Добавки минеральные. Методы испытаний,
ГОСТ Р 56178-2014 Модификаторы органо-минеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия

Минеральная добавка МД - дисперсный неорганический материал природного или техногенного происхождения, вводимый в бетонную или растворную смесь в процессе их приготовления в целях направленного регулирования их технологических свойств и/или строительно-технических свойств бетонов, и/или придания им новых свойств.



МД классифицируют по следующим признакам:

- происхождение;
- механизм и степень проявления активности.

По происхождению МД подразделяют на:

- природные,
- техногенные.

По механизму и степени проявления активности МД подразделяют на следующие виды:

- АМД, обладающие вяжущими свойствами,
- АМД, обладающие расширяющими свойствами,
- АМД, обладающие пуццоланическими свойствами,
- ИМД — микронаполнители.



МД природного происхождения - минеральная добавка, полученная путем измельчения, а при необходимости - дополнительной термической обработки природных (горных) пород различного происхождения.

МД техногенного происхождения - минеральная добавка, полученная из отходов промышленных производств путем измельчения, осаждения или конденсации из газовой или жидкой фазы.

Инертная минеральная добавка ИМД - минеральная добавка, не способная к взаимодействию с продуктами гидратации и щелочами цемента, применяемая в качестве микронаполнителя.

Активная минеральная добавка АМД - минеральная добавка, обладающая вяжущими, расширяющими или пуццоланическими свойствами.



Вяжущие свойства АМД - способность добавки, затворенной водой, после схватывания на воздухе твердеть в водной среде, в бетоне и/или строительном растворе.

Вяжущая активность АМД - прочность на сжатие образцов, изготовленных по ГОСТ 30744 из АМД, песка и воды.

Расширяющие свойства АМД - способность добавки, введенной в бетонную или растворную смесь, компенсировать усадку или вызывать самоуплотнение в твердеющем бетоне или строительном растворе.

Пуццоланические свойства АМД - способность добавки, введенной в бетонную смесь, в присутствии извести, образуемой при гидратации цемента, проявлять гидравлические свойства.



Самонапряжение бетона - напряжение сжатия, возникающее в бетоне конструкции при твердении в результате расширения цементного камня в условиях ограничения этого расширения.

По степени проявления пуццоланической активности АМД подразделяют на следующие виды:

- АМД, обладающие высокой пуццоланической активностью,
- АМД, обладающие средней пуццоланической активностью,
- АМД, обладающие низкой пуццоланической активностью.

Если АМД обладает несколькими свойствами (например, вяжущими и пуццоланическими или расширяющими и пуццоланическими свойствами), то ее следует классифицировать по свойству, характеризующему основной эффект действия.



Органо-минеральные модификаторы типа МБ

применяют для получения:

- бетонных смесей улучшенных технологических свойств, в том числе высокоподвижных и самоуплотняющихся, обладающих высокой степенью сохраняемости, удобоукладываемости и сегрегационной устойчивости (водоотделения, расслаиваемости),**
- высокопрочных, непроницаемых, коррозионно-стойких, напрягающих, расширяющихся, с частично компенсированной усадкой бетонов и растворов, применяемых в промышленном, гражданском, транспортном и других видах строительства, включая системы питьевого водоснабжения.**



Органо-минеральный модификатор типа МБ
(модификатор) - поликомпонентный порошкообразный материал с размером гранул не более 0,5 мм, включающий в себя минеральную и органическую части и предназначенный для одновременного улучшения технологических и физико-технических свойств цементных систем.

Минеральная часть модификатора - дисперсный порошок неорганического природного (метакаолин, гипс) и/или техногенного (микрокремнезем, зола-уноса) происхождения.

Органическая часть модификатора - химические добавки органического происхождения.



Конденсированный микрокремнезем МК: Ультрадисперсный материал, состоящий из сферических частиц размером менее 1 мкм с уд. поверхностью не менее 12000 м²/кг, содержащий аморфный оксид кремния, образующийся в процессе конденсации и очистки газов при производстве ферросилиция и кристаллического кремния.

Зола-уноса ЗУ: Дисперсный материал с уд. поверхностью не менее 150 м²/кг, получаемый в процессе сухой очистки дымовых газов, образующихся при сжигании каменного угля на тепловых электростанциях.

Метакаолин МКЛН: Дисперсный материал с уд. поверхностью не менее 1200 м²/кг, содержащий аморфные модификации оксида алюминия и оксида кремния, получаемый после специальной термической обработки и помола каолина.

Расширяющий компонент РК: Дисперсный материал, представляющий собой композицию, состоящую из метакаолина и гипса и предназначенную для компенсации усадки или возникновения самоупрочения в твердеющей цементной системе.



Индексы эффективности модификаторов типа МБ:
Качественная и количественная характеристики модификаторов, предназначенные для определения соответствия их эффективности требованиям нормативной документации:

- **снижение расхода воды** в смеси основного состава по сравнению с контрольным составом ΔW ;
- **увеличение прочности на сжатие** образцов основного состава по сравнению с контрольным составом ΔR ;
- **относительное линейное расширение** образцов основного состава Δl ;
- **самонапряжение** образцов основного состава σ_{CE} .



Модификаторы в зависимости от основных потребительских свойств подразделяют **на два класса**:

- класс А - регулирующие технологические свойства смесей, повышающие прочность и другие эксплуатационные свойства и снижающие проницаемость бетонов и растворов;
- класс Б - регулирующие технологические свойства смесей, повышающие прочность и другие эксплуатационные свойства и снижающие проницаемость бетонов и растворов, а также способствующие получению напрягающих, расширяющихся бетонов и растворов, бетонов и растворов с частично компенсированной усадкой.



В зависимости от вещественного состава минеральной части модификаторы класса А подразделяют на три вида:

I - содержащий 100 - 70% конденсированного микрокремнезема и 0 – 30% золы-уноса;

II - содержащий 69 - 40% конденсированного микрокремнезема и 31 - 60% золы-уноса;

III - содержащий 39 - 10% конденсированного микрокремнезема и 61 - 90% золы-уноса.

Модификаторы класса Б подразделяют на два вида:

I - содержащий 100% расширяющего компонента;

II - содержащий 20 - 25% конденсированного микрокремнезема и 80 - 75% расширяющего комп-та.



Виды минеральных добавок

	<i>Инертные</i>	<i>Активные</i>
<i>Природные материалы</i>	<ul style="list-style-type: none">- глинистые грунты;- лёссы;- маршалит;- кремнистые и доломитизированные известняки, известняки-ракушечники;- песчаники;- пески	<p><i>Осадочные:</i></p> <ul style="list-style-type: none">- диатомит;- трепел;- опока трепеловидная;- опока кремнеземистая <p><i>Вулканические:</i></p> <ul style="list-style-type: none">- пепел, туф, пемза;- трасс;- перлит необожженный
<i>Техногенное сырье</i>	<ul style="list-style-type: none">- колошниковая пыль;- молотая горелая порода;- шлаки отвальные (медленноохлажденные) – в качестве мелкого и крупного заполнителя	<ul style="list-style-type: none">- зола ТЭС;- зола горючих сланцев;- шлак ТЭС;- шлаки гранулированные (быстроохлажденные – доменные, мартеновские, ваграночные);- шлаки электротермической плавки сталей (черные и белые);- шлак никелевого производства;- шлак фосфорный;- отходы ферросплавного производства (микрокремнезем);- отходы алюминиевого производства (бокситовый шлам)



Классификация техногенного сырья по химической характеристике – коэффициенту основности:

$$K_{осн} = \frac{(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + 1,27CO_2 + 1,33P_2O_5)}{0,93(SiO_2 + 0,62TiO_2 - 0,83FeO)}$$

- от 1,6 до +** - ультраосновные (обладают вяжущими свойствами)
от 1,2 до 1,6 - основные (гидравлически активные добавки)
 $K_{осн}$ от 0,8 до 1,2 - средние (сырье для материалов автоклавного твердения)
от 0,0 до 0,8 - кислые (сырье для керамики, стекла, минеральной ваты)
от 0,0 до - - ультракислые (то же)

ЛЕКЦИЯ 2_ Минеральные добавки для бетонов и строительных растворов



Химический состав техногенных минеральных добавок

Добавка	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO	CaO	$CaO_{св}$	MgO	SO_3	Na_2O + K_2O	MnO	P_2O_5	Cr_2O_3	n.n.n.	$K_{осн}$
Зола-уноса Новочеркасской ГРЭС (кам. уголь)	50,4	20,2	9,3	6,7	До 2	1,2	1,25	3,5 +3,7	-	-	-	3,7	-0,07
Микрокремнезем Стахановского з-да	95,58	0,9	0,51	0,8	-	0,1	0,44	0,33 +0,35	-	-	-	1,15	0,003
Шлак ваграночный Нижегородского з-да	47,27	9,4	12,7 +8,1	17,0	-	0,67	0,59	-	3,8	-	-	0,47	0,33
Зола-уноса Сызрань (гор. сланцы)	38,1	10,6	7,6	27,6	-	2,5	7,5	2,1 +2,2	-	-	-	1,8	0,53
Шлак никелевого пр-ва «Южуралникель»	43,05	9,05	1,12 +14,58	23,24	-	8,0	0,64	-	-	-	-	0,32	0,69
Шлак доменный Липецкий	38,64	8,81	0,19 +0,69	41,93	-	7,24	0,14	-	1,06	-	-	1,3	1,2
Шлак электротермофосфорный	41,0	2,3	0,25	44,2	-	3,52	0,63	0,84	-	3,2	F= =3,1	0,96	1,22
Шлак электротермический черный	9,5	3,0	7,0 +20,5	37,5	-	9,0	-	-	8,0	-	1,2	4,3	2,25
Шлак маргеновский Ижорский	17,7	4,02	2,2 +9,64	46,2	-	9,64	1,68	-	7,7	0,61	0,31	0,3	2,68
Шлак электротермический белый	19,5	4,0	+1,0	60,0	-	10,5	-	-	1,5	-	-	3,5	3,0

ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ



ЛЕКЦИЯ 3

**Добавки, регулирующие свойства
бетонных и растворных смесей**



1 Пластифицирующие и водоредуцирующие добавки

Одни и те же добавки могут применяться либо в качестве пластификаторов, либо в качестве водопонижающих.

При условии сохранения начального водосодержания пластификаторы снижают жесткость или повышают подвижность смесей. По степени эффективности пластифицирующие добавки разделяются на суперпластифицирующие и пластифицирующие.

При условии сохранения равноподвижности смесей добавки позволяют снижать водопотребность смесей. По степени эффективности водоредуцирующие добавки разделяются на суперводоредуцирующие и водоредуцирующие.



Современные суперпластификаторы и гиперразжижители

Год открытия	Группа	Тип	Снижение водосодержания, %	Наименование
1960	I	Сульфомеламин-формальдегид MSF	15-30	НИЛ-10, 10-03, Мелмент, Конпласт, Зикамент-ФФ
1932	II	Сульфонафталин-формальдегид NSF	15-25	С-3, 40-03, Дофен, Майти, Кормикс, Кризо Флюид
1939	III	Модифицированные лигносульфонаты LS	5-15	ЛСТМ, ХДСК-1, Пластимент БВ40
1993	IV	Поликарбоксилаты РА	20-30	Мелфлюкс 1641Ф, Зика Вискокрит-20НЕ
1997		Эфир поликарбоксилановый РАЕ	25-40	Мурапласт ФК-63
1997		Сополимер акриловый САЕ	25-40	Флюкс 1



Пластифицирующий эффект определяется изменением воды сольватных оболочек частиц новообразований цемента. При адсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы количество воды сольватных оболочек уменьшается, а количество свободной воды возрастает. Это ведет к улучшению реологических характеристик смеси, но несколько замедляет процессы структурообразования и твердения цемента.

Механизм действия нового гиперпластификатора заключается в том, что частицы поликарбоксилатов адсорбируются на поверхности цементных зерен и сообщают им отрицательный заряд. После адсорбции на поверхности зерен полимеры начинают отталкиваться друг от друга – диспергировать частицы цемента.



Продукты на основе конденсатов формальдегида и сульфированного меламина и нафталина диспергируют зерна цемента с помощью электростатического отталкивания, поликарбоксилаты используют свою объемную полимерную структуру для «стерического» или физического расталкивания. В целом, стерическое отталкивание сильнее, чем электростатическое.

Структуры полимеров различаются по длине основной цепи, длине боковых цепей, количеству боковых цепей и ионному заряду. Поэтому свойствами полимеров можно управлять, изменяя молекулярную структуру и направленно воздействуя на свойства бетона. Адсорбируемое количество полимера увеличивается с удлинением основной цепи и увеличением ионного содержания основной цепи.



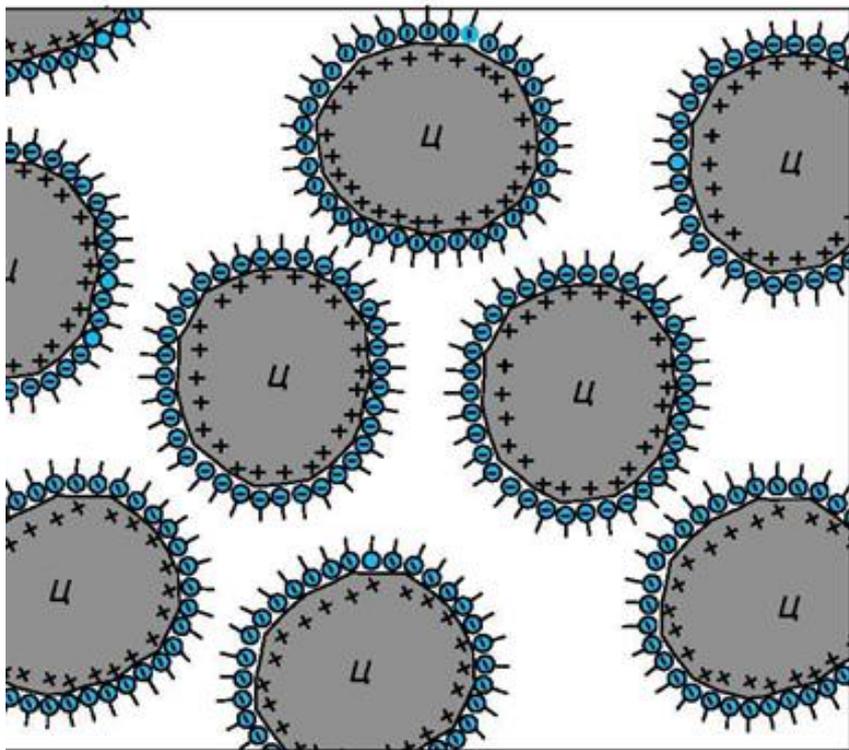
Как показали исследования, действие пластифицирующих добавок различно для отдельных минералов цементного клинкера. При введении добавок следует учитывать их совместимость с цементами (из-за содержания в них C_3A и гипса), минеральными дисперсными компонентами и между добавками при их комплексном введении.

Пластификаторы гидрофилизирующего действия адсорбируются по схеме: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$, поэтому наиболее эффективно их применение в «жирных» бетонных смесях на высокоалюминатном цементе.



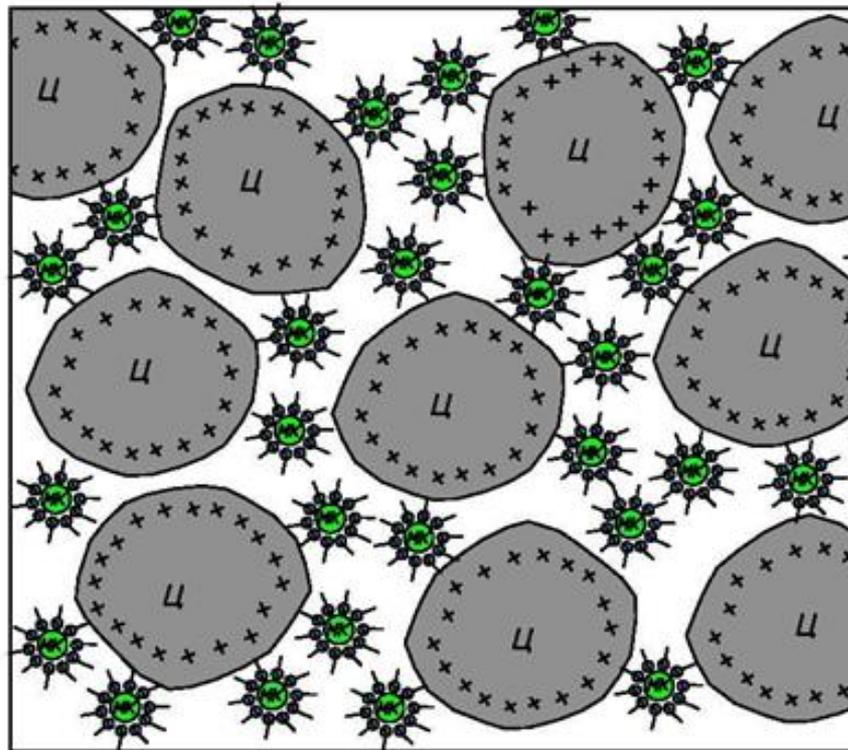
МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК

СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР



Цемент $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$

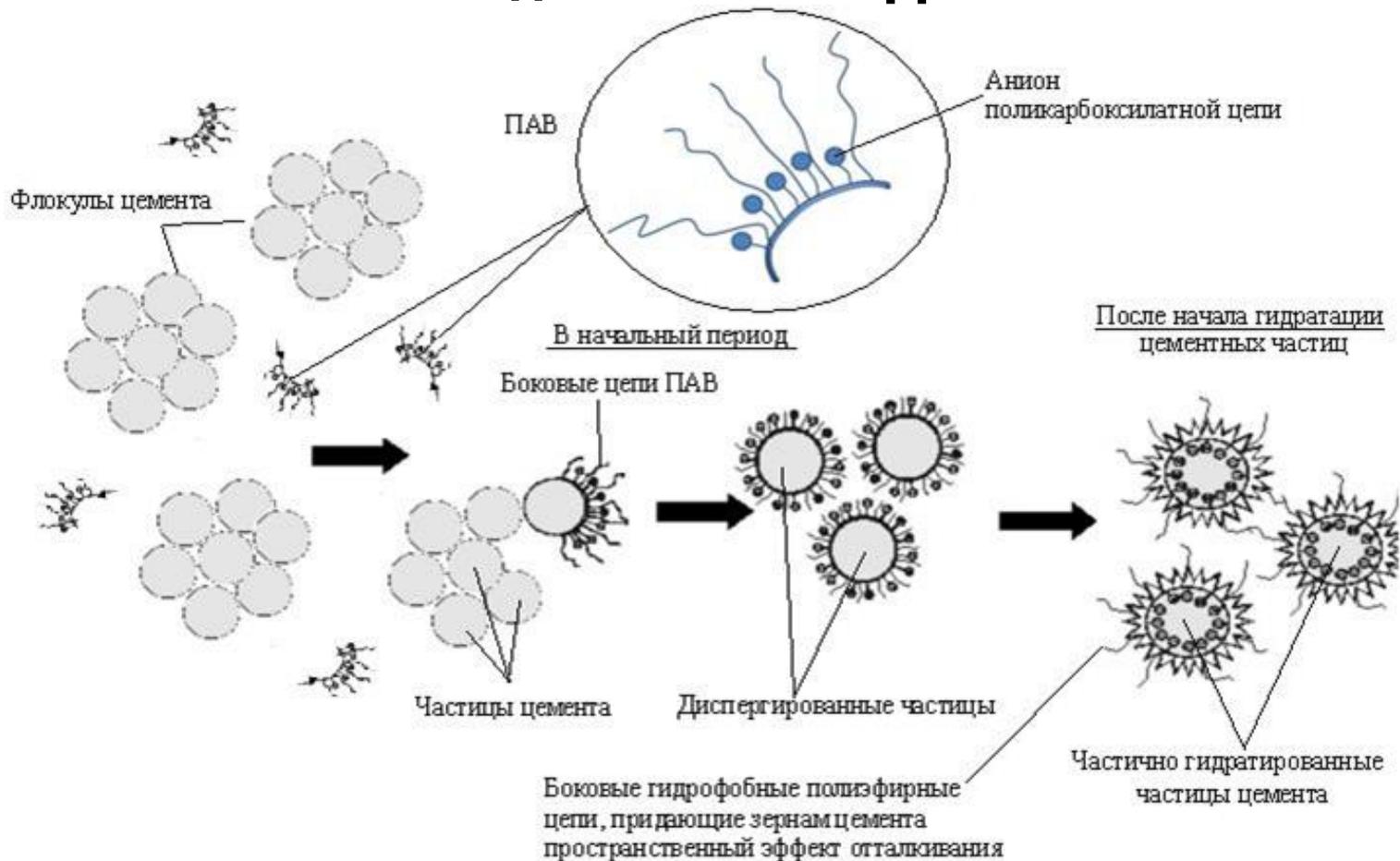
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНАЯ ПОЛИПЛАСТ-ЗМБ



Микрокремнезем $S_{уд}=20000 \text{ см}^2/\text{г}$



Механизм действия гиперразжижителя



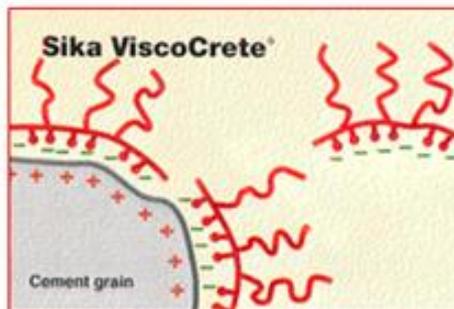
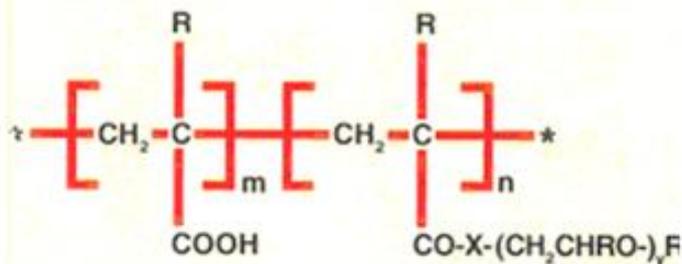


Механизм действия гиперразжижителя

Технология Sika ViscoCrete :

уменьшение водопотребности на 40 %

Modified polycarboxylates



Трёхмерная форма молекулы и химические свойства определяют удвоение эффекта.

ЛЕКЦИЯ 3_Добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей



Схема твердения микробетона

Схема процесса структурообразования										
	Время	0	0,5	1	4	7	20ч	2	7	28сут
Схема элементов структуры	 Зерна клинкера d=10-30мкм	 Коагуляционная связь	 Условно-коагуляционная связь	 Кристаллизационная связь						
Процессы	Затворение		Коллоидация		Коагуляция		Кристаллизация		Высыхание	
Периоды	Формирование структуры					Упрочнение структуры				
Стадии	Подготовительная		Становление структуры		Образование каркаса		Прорастание каркаса			
	Накопление гидратных новообразований в промежуточной зоне. Начало образования коагуляционной структуры, возникновение контактов		Развитие коагуляционной структуры субмикрокристаллов с адсорбированными водными пленками. Проявление тиксотропии		Развитие процесса кристаллизационного структурообразования. Рост прочности, возникновение напряжений в кристаллизационной структуре		Наращивание основной прочности за счет уплотнения геля и роста кристаллов. Спады упругости и прочности при кристаллических внутренних напряжениях			



Условия эффективного применения пластификаторов

Эффективность введения пластифицирующих добавок проявляется в экономии цемента для равнопрочных бетонов (порядка 5...20 %), уменьшении расслаиваемости бетонной смеси, повышении плотности и непроницаемости бетона, росте прочности бетонов равноподвижных составов.

Применение суперпластификаторов позволяет упростить технологию формования изделий, отказаться от вредного и энергоемкого оборудования для виброуплотнения бетонных смесей, что улучшает условия труда бетонщиков и снижает трудозатраты. Кроме того, введение пластификаторов дает возможность заменить дефицитные высокомарочные цементы рядовыми, ускорить нарастание отпускной прочности железобетонных конструкций с уменьшением потребности в металле на опалубочные формы, повысить качество изделий и их долговечность.



2 Стабилизирующие добавки

Полиоксиэтилен ПОЭ. Высокомолекулярное поверхностно-активное вещество неионогенного типа.

Метилцеллюлоза водорастворимая МЦ.

Бентонитовая глина БГ. Природный высокодисперсный алюмосиликат, обладающий высокой ионообменной способностью и набухаемостью.

Добавки-стабилизаторы применяют для повышения стабильности и сохраняемости бетонных и растворных смесей. Механизм действия и технический эффект стабилизаторов заключается в повышении водоудерживающей способности смеси. Их использование для бетононасосной технологии обеспечивает высокую однородность смеси и улучшает её перекачиваемость по трубопроводу.



При введении стабилизаторов в систему “цемент-вода-заполнитель” изменяются свойства поверхности частиц твердой фазы (цемента, в первую очередь) и происходит изменение соотношения между пленочной и свободной водой.

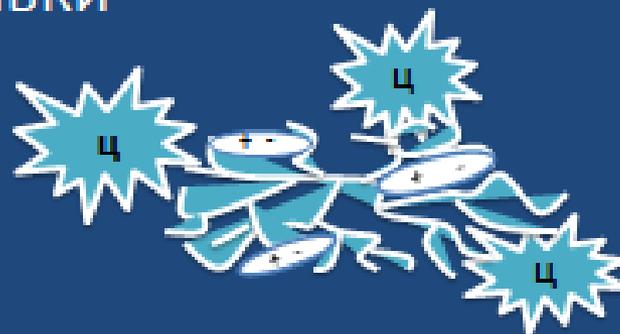
В результате пептизирующего действия добавок и вследствие увеличения количества пленочной воды наступает стабилизация системы, приводящая к сохраняемости свойств смеси и её хорошей перекачиваемости по трубам.

Механизм действия стабилизирующей добавки Sika Stabilizer 4R

- Молекула стабилизирующей добавки



- Водоудерживающий эффект стабилизирующей добавки





3 Добавки, регулирующие сохраняемость подвижности смесей

3.1 Для уменьшения сроков схватывания и ускорения процессов структурообразования бетона применяются **добавки-ускорители схватывания. Химические добавки-электролиты и ПАВ, используемые в качестве ускорителей, по требованиям надежности по сравнению с бездобавочными смесями должны ускорять процессы схватывания растворных и бетонных смесей на 25 % и более (при температуре окружающего воздуха $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$).**



Addiment VE 2. Сверхсильный ускоритель схватывания и твердения, применяемый при торкретировании бетона или ремонтных работах.

Addiment VE 5. Ускоритель схватывания и твердения, применяемый для изготовления бетонных изделий и для зимнего бетонирования.

Addiment VE 6. Жидкий ускоритель схватывания для ремонтных работах.

Tiksokret P. Сверхсильный ускоритель схватывания для торкрет-бетона. Порошковая смесь на основе неорганических соединений.

Cementol Omega P. Добавка-ускоритель для бетонных и растворных смесей.



3.2 Для замедления процессов структурообразования и продолжительной сохраняемости начальных свойств бетонных и растворных смесей применяются добавки, замедляющие схватывание. Такие добавки по требованиям надежности должны в 2 раза и более увеличивать время потери подвижности бетонной смеси от исходного значения до 2 см (при температуре окружающего воздуха $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$).

Добавки, регулирующие сроки сохраняемости бетонных смесей, одновременно являются и регуляторами твердения бетона.

Addiment VZ 2. Добавка-замедлитель с пластифицирующим действием для монолитного строительства.

Addiment VZ 6. Добавка – сильный замедлитель для растворов, легких и пенобетонов.

Peramin R. Добавка-замедлитель в виде прозрачного раствора на основе фосфатов.

Cementol Retarde. Замедлитель с пластифицирующим действием для бетонных и растворных смесей.

Sika Retarder. Высокоэффективный замедлитель схватывания на основе модифицированных фосфатов.



4 Добавки, увеличивающие воздухо-(газо)содержание смесей

Поризующие добавки – это вещества, способствующие целенаправленному образованию в теле бетона воздушных или других газообразных пор.

Поризующие добавки, которые в зависимости от основного эффекта действия подразделяются на **воздухововлекающие, пено- и газообразующие, используются для производства легкого конструкционного, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного бетона на пористых заполнителях, а также при изготовлении ячеистых бетонов.**



4.1 Воздухововлекающие добавки – это поверхностно-активные органические вещества, способствующие вовлечению в бетонную смесь при её перемешивании мелкодисперсного воздуха, равномерно распределенного в бетоне.

Действие воздухововлекающих добавок состоит, в основном, в насыщении бетонных и растворных смесей микропузырьками воздуха размером 0,015...0,030 мм, которые выполняют роль смазки и облегчают взаимное перемещение заполнителей. Воздухововлекающий эффект добавок обеспечивается тем, что они вводятся в смеси в виде щелочных мыл (либо образуют в них мыла за счет нейтрализации гидроксидов новообразований гидратирующегося цемента), которые обладают пенообразующей способностью.



Смола нейтрализованная воздухововлекающая СНВ, СНВК. Продукт на основе натриевых солей абиетиновой смолы.

Смола древесная омыленная СДО. Пастообразный продукт на основе натриевой соли абиетиновой смолы, получаемый омылением древесной смолы щелочью.

Клей талловый пековый КТП. Смесь производных смоляных и жирных кислот, образующихся при выделении таллового масла из сульфатного лигнина.

Омыленный талловый пек ОТП. Продукт из натриевых солей смоляных и жирных кислот с общей щелочностью 3...10 %.

Peramin НРА. Высокоэффективная воздухововлекающая добавка в виде прозрачного желтоватого раствора смеси ПАВ.



4.2 Пенообразующие добавки – это поверхностно-активные органические вещества, обеспечивающие возможность получения технической пены требуемых кратности и стойкости и позволяющие при смешивании с компонентами бетонной смеси получать бетоны ячеистой или поризованной структуры.

Ареком-4. Пенообразователь на основе гидроксида калия, казеина, канифоли, мыла и воды.

ПО-ПБ-1. Пенообразователь для приготовления монолитного пенобетона и пенобетонных изделий.

ПБ-2000. Однородная жидкость без осадка.

Морпен. Однородная жидкость коричневого цвета без кристаллического осадка.

Пеностром. Добавка на основе алкилсульфатов с добавлением растворов первичных жирных спиртов.



4.3 Газообразующие добавки – это вещества, способные выделять газ в результате их химического взаимодействия с продуктами гидратации цемента.

При производстве газобетонов поризация основана на образовании в тесте вяжущих газовых пузырьков, создающих ячеистую структуру цементного или известково-силикатного теста. Процесс вспучивания основывается на совпадении периода наибольшего газообразования с вязко-пластичным состоянием бетонной смеси, т. е. момента, когда смесь свободно деформируется под действием выделяющего газа, но удерживает его в смеси.

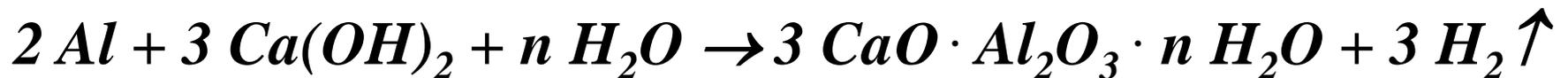
Пудра алюминиевая ПАП и ПАП-1.

Пудра алюминиевая ПАК. Поверхность частиц пудры покрыта защитной парафиновой пленкой.



Источником газообразования является свободный водород, который образуется в результате химического взаимодействия газообразующих добавок (порошки алюминия, магния, цинка и др.) с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе трехкальциевого силиката.

Высокодисперсный порошок алюминия окисляется и превращается в гидроалюминат кальция с выделением молекулярного водорода:



ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ



ЛЕКЦИЯ 4

**Добавки, регулирующие свойства
бетонов и растворов**



1 Добавки, регулирующие кинетику твердения

1.1 Добавки-замедлители твердения бетона

Для транспортирования бетонной смеси на значительные расстояния и возможности непрерывного бетонирования конструкций в условиях монолитного строительства в смесь следует вводить замедлители схватывания и твердения. Такой технологический прием должен осуществляться с учетом графика бетонных работ и подачи бетонной смеси к месту укладки.

В производстве сборных бетонных и железобетонных изделий добавки-замедлители применяют при изготовлении наружных стеновых панелей для вскрытия поверхностного слоя и обнажения декоративного заполнителя после ускоренного твердения.



По требованиям надежности добавки, замедляющие схватывание, должны увеличивать время потери подвижности смеси от исходного значения до 2 см в 2 раза и более (при температуре окружающего воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$). Для добавок, замедляющих твердение бетона и раствора, критерием служит снижение прочности бетона на 30 % и более в возрасте до 7 суток. При этом в проектном возрасте через 28 суток прочность бетона увеличивается, а проницаемость – снижается.

Добавки-замедлители:

Нитрилотриметиленфосфоновая кислота НТФ,

Кормовая сахарная патока (меласса) КП,

Глюконат натрия. Соль натрия глюконовой кислоты, полученная из глюкозы путем ферментации.



В качестве добавок-замедлителей схватывания бетонных смесей и твердения бетона могут быть использованы пластифицирующие добавки повышенной концентрации, а также стабилизаторы и гидрофобизаторы.

Механизм действия добавок-замедлителей схватывания и твердения бетона заключается в торможении процессов гидратации и гидролиза клинкерных минералов, т. е. обуславливает замедленное выделение свободной извести в раствор и замедляет процессы коагуляции и сближения зерен цемента и его гидратных новообразований. Вследствие этого интенсивность схватывания затворенных водой клинкерных цементов замедляется.



1.2 Добавки-ускорители твердения бетона

В заводских условиях производства сборных железобетонных конструкций применение добавок-ускорителей позволяет сократить время тепловлажностной обработки, что ускоряет оборачиваемость форм и тепловых агрегатов. Это способствует снижению металлоемкости и сокращению энергетических затрат на тепловую обработку.

Основным критерием эффективности ускорителей является ускорение процесса схватывания на 25 % и более. Для добавок-ускорителей твердения бетона по требованиям надежности необходимо повышение прочности бетона на 30 % и более в возрасте 1 суток нормального твердения.



Добавки-ускорители твердения бетона:

Поташ П (карбонат калия K_2CO_3),

Сульфат натрия СН. Кристаллы в виде декагидрата $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$,

Нитрат натрия НН₁. Бесцветные кристаллы в виде $NaNO_3$,

Тринатрийфосфат ТНФ. Продукт в виде плавленого и кристаллического Na_3PO_4 .

Тиосульфат натрия ТН. Бесцветные кристаллы $Na_2S_2O_3$,

Хлорид кальция ХК. Кристаллы в виде $CaCl_2$ или дигидрата $CaCl_2 \cdot 2H_2O$,

Нитрат кальция НК. Кристаллы в виде $Ca(NO_3)_2$ или тетрагидрата $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$,

Лигнопан Б-2У. Ускоритель твердения с замедлением начала схватывания на основе неорганических солей.



Действие ускорителей твердения заключается в активизации процесса гидратации цемента, приводящей к ускоренному образованию гелей, которые захватывают в свои ячейки большое количество жидкой фазы и вследствие этого вызывают быстрое схватывание и интенсивное упрочнение цементного камня.

По механизму действия добавки-ускорители разделяют на два класса:

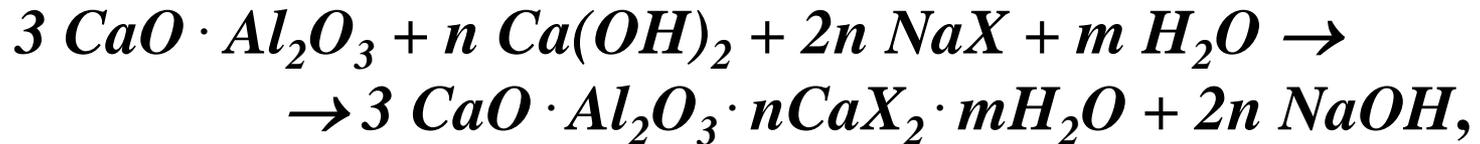
- добавки электролитов 1 класса (ХК, НК, ННК, ННХК), содержащие одноименные с вяжущими веществами кальций-ионы, повышают их растворимость и ускоряют процессы гидратации и твердения, интенсифицируя образование трехмерных зародышей новой фазы и увеличивая дисперсность продуктов гидратации;



- добавки электролитов 2 класса (P, СН, ХН, НН₁, ТН, ТНФ и др.), реагируя с минеральными вяжущими материалами, образуют труднорастворимые или малодиссоциированные комплексные соединения.

По характеру реакций с составляющими цемента и продуктами их гидратации эти добавки разделены на две группы: вступающие в реакции присоединения и участвующие в основном в обменных реакциях.

При взаимодействии добавок второго класса с клинкерными минералами в основном получают двойные соли-гидраты. Соли натрия и калия, при условии поступления в жидкую фазу гидроксида кальция, в результате реакции присоединения образуют наряду с основным продуктом и побочный - щелочь:



где $n = 1$ или 3 ;

$m = 10...12$ или $14...31$;

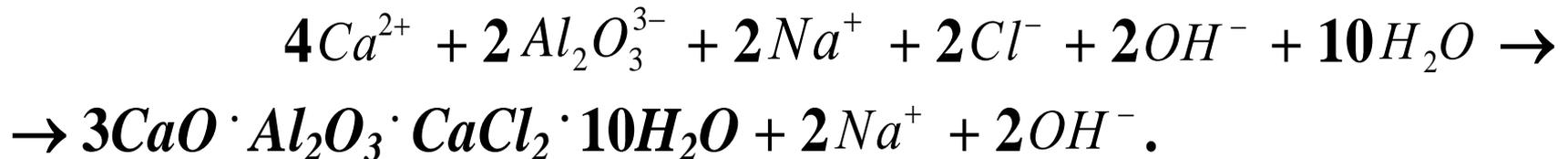
X - однозарядный анион (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO и т. д.) или $0,5$ двухзарядного аниона (SO_4^{--} , CO_3^{--} и т. п.)

В зависимости от X -аниона двойные соли называются: гидрохлоралюминат кальция (ГХАК), гидронитроалюминат кальция (ГНАК), гидронитриалюминат кальция (ГНиАК) и т. п.



Для добавок, вступающих с вяжущими веществами в обменные реакции, характерно то, что во взаимодействие с алюминийсодержащими фазами цемента в присутствии гидроксида кальция вступают только их анионы, тогда как катионы сохраняются в поровой жидкости.

Уравнение обменной реакции в ионной форме на примере хлорида натрия:





Продолжительность режима тепловой обработки бетона с добавкой ускорителя твердения B_{∂} , включая и предварительное выдерживание, ориентировочно может быть установлена по условию:

$$B_{\partial} = B - aB (R_{\partial} - R),$$

где B – продолжительность режима тепловой обработки без добавки, ч;

R_{∂} – прочность бетона с добавкой в регламентированный после ТО срок, % R_{28} (R_{28} - прочность бетона в проектном 28-сут. возрасте);

R – то же, бетона без добавки;

a – коэффициент, принимаемый равным 0,02, 0,03 или 0,04 при прочности бетона после тепловой обработки соответственно 50, 70 и 85 % R_{28} .



2 Добавки, повышающие прочность и снижающие проницаемость бетона

Кольматирующие (уплотняющие) добавки – это вещества, способствующие заполнению пор в бетоне водонерастворимыми продуктами. По требованиям надежности они должны обеспечивать повышение марки бетона по водонепроницаемости на 2 ступени и более.

В качестве кольматирующих добавок используют тонкодисперсные минеральные вещества, обладающие гидравлической или пуццоланической активностью, а также водорастворимые добавки:

- Диэтиленгликолевая смола ДЭГ-1;
- Триэтиленгликолевая смола ТЭГ-1;
- Полиаминная смола С-89;
- Битумная эмульсия (эмульбит) БЭ.



В качестве кольматирующих добавок также используют соли алюминия, кальция и железа:

- **Сульфат алюминия СА** – кристаллогидрат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$;
- **Нитрат кальция НК** – $Ca(NO_3)_2$ или $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$;
- **Сульфат железа СЖ** – $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$;
- **Хлорид железа ХЖ** – $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$;
- **Нитрат железа НЖ** – $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$.

Уплотнители бетона – водорастворимые смолы ДЭГ-1, ТЭГ-1, С-89 улучшают однородность бетона и, смещая кривую распределения капилляров и пор в области меньших размеров, повышают деформативность и предельную растяжимость бетона, способствуют образованию в нем более плотной контактной зоны. В результате повышается долговечность бетонных и железобетонных изделий.



Добавки СЖ, ХЖ, НЖ, являясь добавками 2 класса, т. е. вступающими в химические реакции с вяжущими материалами, ускоряют схватывание цемента и улучшают структурные характеристики и морозостойкость бетона. Это обусловлено тем, что в результате реакций, протекающих между ними и составляющими цемента и продуктами их гидратации, образуются вещества, уплотняющие цементный камень – труднорастворимые двойные соли-гидраты типа:



В результате возникновения высокодисперсных эластичных труднорастворимых железосодержащих новообразований происходит кольматация пор цементного камня, что способствует повышению непроницаемости бетона, а, следовательно, и его долговечности.



3 Добавки, повышающие защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре (ингибиторы коррозии стали)

Стальная арматура, находящаяся в бетоне на некотором расстоянии от поверхности, в сильнощелочной среде (pH = 12,5) покрывается пленкой из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Когда у поверхности арматуры образуется среда, содержащая достаточное количество молекул кислорода или анионов агрессивных веществ (например, ионов Cl^- или SO_4^{2-} и др.), начинается депассивация стали.

В присутствии хлоридов коррозия стали развивается вследствие разрушения хлорид-ионами защитной пленки на металле. Ионы хлора, вступая в химическое взаимодействие, преобразуют защитную пленку из оксида железа в растворимый хлорид железа. Механизм коррозии включает адсорбцию хлорид-ионов и образование комплекса на поверхности стали.



Защита стали от коррозии достигается либо путем непосредственной обработки арматуры, либо путем усиления защиты, обеспечиваемой бетоном.

Добавки-ингибиторы коррозии стали – это вещества, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость арматуры в агрессивных по отношению к ней средах:

- Нитрит натрия НН** – $NaNO_2$;
- Нитрит-нитрат кальция НК** – смесь $Ca(NO_2)_2$ и $Ca(NO_3)_2$;
- Тетраборат натрия ТБН** – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;
- Бихромат натрия БХН** – $Na_2CrO_7 \cdot 2H_2O$;
- Бихромат калия БХК** – K_2CrO_7 ;
- Катапин-ингибитор КИ-1.**

По требованиям надежности они должны обеспечивать значения тока пассивации стали не менее 10 мА/см² и потенциала пассивации стали не менее минус 450 мV.



Механизм действия добавок-ингибиторов коррозии стали заключается в том, что в их присутствии происходит быстрое окисление растворимого оксида двухвалентного железа с образованием на поверхности стали пассивирующих защитных пленок из гидроксида железа. Постепенно из области действия коррозии исключаются новые участки поверхности стали и процесс коррозии прекращается. Эффективное замедление обеспечивается только при достаточном количестве добавки, отвечающем необходимому для данной системы отношению ингибитор : хлорид (сульфат).

Применение добавок-ингибиторов коррозии стали снижает диффузионную проницаемость бетона, увеличивает электропроводность бетона, позволяет твердеть бетону при отрицательных температурах.



4 Добавки, повышающие морозостойкость бетона

Микрогазообразующие добавки (для тяжелых бетонов), также как и воздухововлекающие, способствуют получению более стабильной и мелкодисперсной структуры условно замкнутых пор, что обеспечивает повышение морозостойкости и водонепроницаемости бетона.

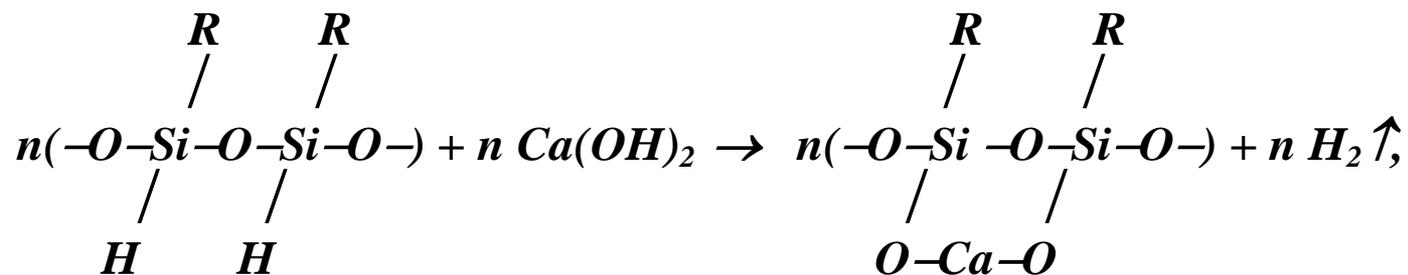
Для поризации тяжелых бетонов и строительных растворов используются:

- **Полигидросилоксаны 136-41** (быв. ГКЖ-94) и **136-157М** (быв. ГКЖ-94М). Полимеры этилгидросилоксана, образующиеся при гидролизе этилдихлорсилана.
- **Этилгидридсесквиоксан ПГЭН.**



Механизм действия газообразующих добавок сводится к образованию в бетонных или растворных смесях до 2 % газовых микропузырьков в единице объема бетона или раствора и частичной гидрофобизации внутренней поверхности пор.

Взаимодействие полигидросилоксана с гидроксидом кальция протекает по схеме:



где R – обычно C_2H_5 , хотя известны и кремнийорганические вещества такого же типа с другой алкильной и с фенильной группами.



5 Расширяющие добавки

Для компенсации усадки портландцементов, для создания расширяющих и напрягающих цементов, торкрет-бетонов, тампонажных бетонов, безусадочных смесей (самовыравнивающие полы, ремонтные составы) используют расширяющую добавку для цемента - **DENKA CSA20®**. Химический состав DENKA CSA 20 - моносulьфоалюминат кальция.

Механизм действия - в процессе гидратации цемента DENKA CSA 20 увеличивает количество химически связанной воды и активизирует образование кристаллогидратов - гидросульфоалюминатов кальция ГСАК, которые заполняют образующиеся пустоты. В результате, химическая усадка материала уменьшается, а прочностные показатели увеличиваются.



Добавка предотвращает образование трещин, возникающих при твердении бетонов и растворов, обладает эффектом ускорения ранних сроков схватывания материала.

Для получения безусадочных и расширяющихся бетонов используют комплекс, включающий алюминиевую пудру, лигносульфонат и сульфат натрия: **ПАК + ЛСТ + СН. Компоненты комплексного продукта, вступая в химическое взаимодействие с гидроксидом кальция, способны образовывать гидросульфоалюминаты кальция ГСАК и оказывать расширяющее действие на твердеющую систему бетона.**

ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ



ЛЕКЦИЯ 5

**Добавки, придающие бетонам и
растворам специальные свойства**



1 Гидрофобизирующие добавки

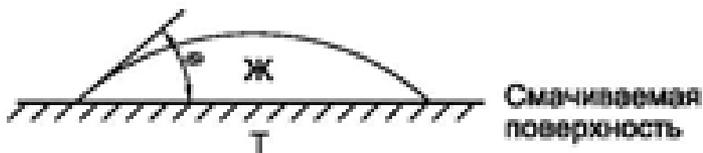
Гидрофобизирующие добавки – это вещества, придающие стенкам пор и капилляров в бетоне гидрофобные (водоотталкивающие) свойства.

Гидрофобизирующие добавки, к числу которых принадлежат многие органические вещества с резкой асимметрией в строении их молекул, вводят в смеси с целью:

- уменьшения смачивания стенок пор и капилляров, а также поверхности изделий;**
- воздухововлечения или газообразования, сопровождающегося гидрофобизацией образующихся газовых полостей;**
- повышения связности и подвижности бетонной смеси, происходящего за счет равномерно распределенных в ней пузырьков воздуха или газа.**



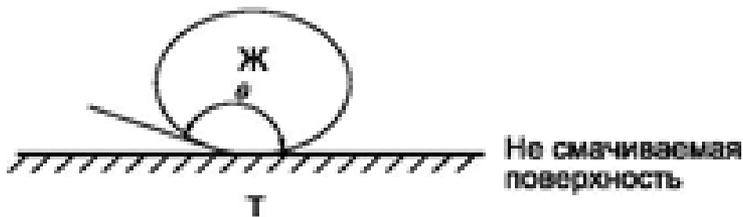
Механизм действия гидрофобизирующих добавок состоит в том, что они при взаимодействии с продуктами гидратации цемента осаждаются в виде мельчайших капелек на стенках мелких пор и капилляров, образуя гидрофобные покрытия. В результате этого возникает контакт, имеющий обратный угол, при котором силы поверхностного натяжения выталкивают воду из пор.



Смачиваемая поверхность

Ж - жидкость

θ - краевой угол смачивания



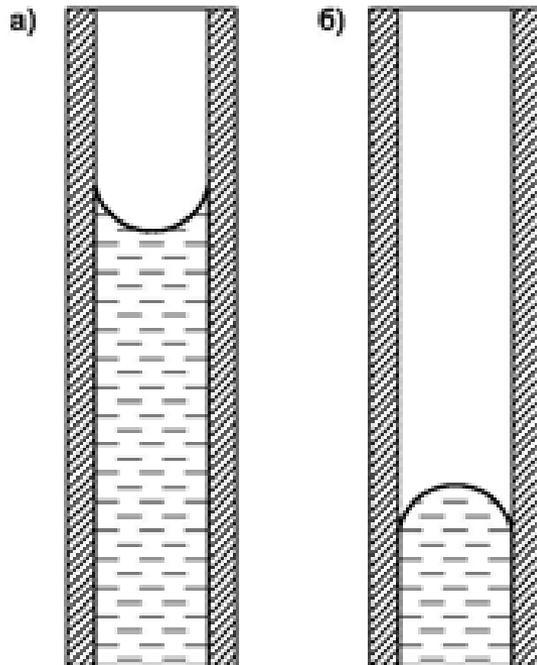
Не смачиваемая поверхность

- 1) $\theta < 90^\circ$, $\cos\theta > 0$ - поверхность смачивается жидкостью;
- 2) $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta < 0$ - поверхность не смачивается жидкостью;
- 3) краевой угол не устанавливается и капля растекается в пленку.



Гидрофобизирующие добавки препятствуют проникновению жидких сред по порам и капиллярам, создавая на их поверхности выпуклый мениск.

Формы менисков

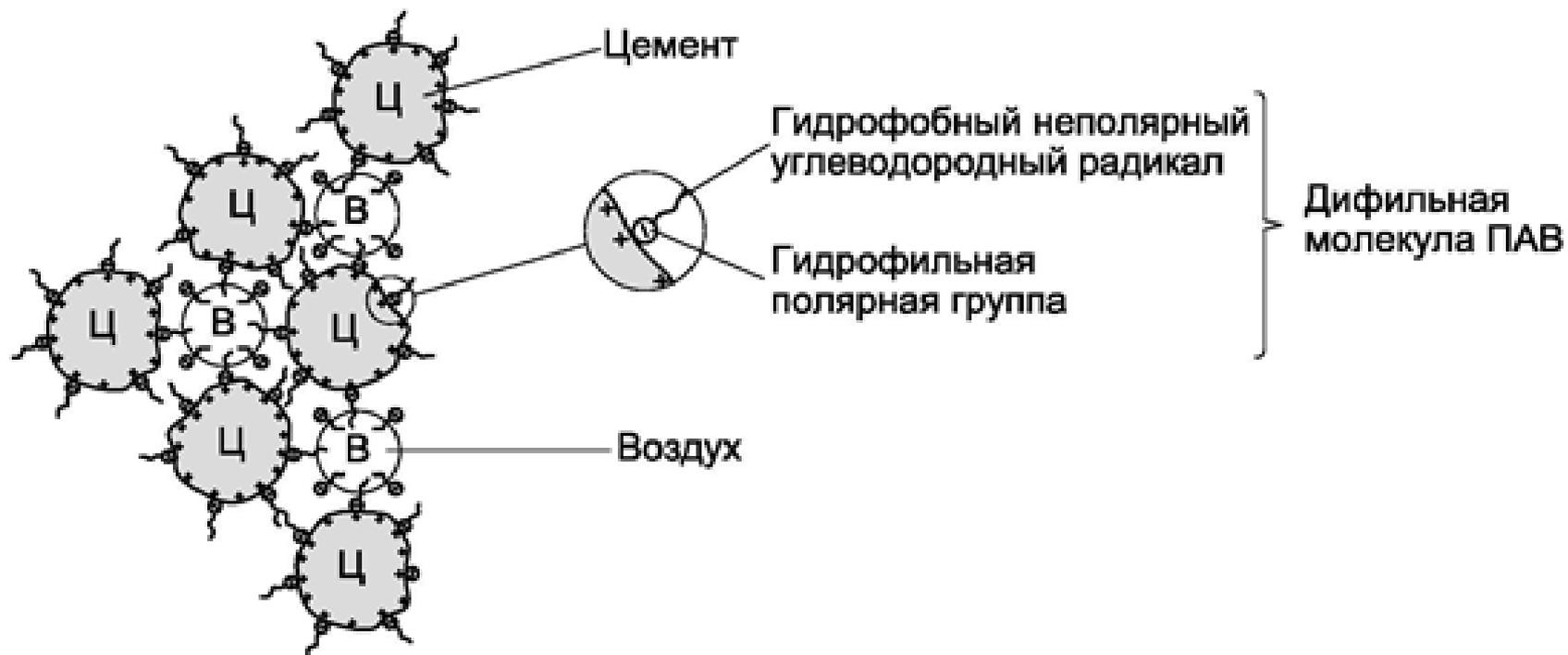


а) вогнутый мениск - вода поднимается по стенкам капилляра;

б) выпуклый мениск - вода не поднимается по стенкам капилляра.



Механизм действия гидрофобизирующих добавок





Гидрофобизирующие добавки:

- Фенилэтоксисилоксан 113-63 (бывш. ФЭС-50);
- Полигидросилоксаны 136-41 (бывш. ГКЖ-94)
и 136-157М (бывш. ГКЖ-94М);
- Алюмометилсиликонат натрия АМСР-3;
- Этилсиликонат натрия ГКЖ-10;
- Метилсиликонат натрия ГКЖ-11;
- Стеарат цинка (Stavinor Zn E);
- Стеарат кальция (Stavinor Ca PSE);
- Зикагард-700С (Sikagard-700S) – водоотталкивающая пропитка на основе алкилалкокси-силоксанов для оснований на основе цемента.



Эффективность гидрофобизирующих добавок оценивают по степени уменьшения водопоглощения бетона в соответствии с требованиями ГОСТ 30459.

Показатель уменьшения водопоглощения (по массе) P_w вычисляют по формуле:

$$P_w = W_k / W_d, \%$$

где W_k – водопоглощение образцов контрольного состава (без добавок), %,

W_d – водопоглощение образцов основных составов (с добавкой), %.



2 Противоморозные добавки

В холодный период года, когда на строительной площадке по техническим или организационным причинам способы тепловой обработки бетона не могут быть реализованы, целесообразно в бетон вводить противоморозные добавки – вещества, понижающие температуру замерзания воды и способствующие твердению бетона при отрицательных температурах.

Применение бетонов с противоморозными добавками осуществляется при изготовлении сборных бетонных и железобетонных изделий и конструкций в условиях полигона при установившейся среднесуточной температуре наружного воздуха и грунта не ниже 5 °С и минимальной суточной температуре ниже 0 °С.



Наиболее эффективными и проверенными в производственных условиях противоморозными добавками являются добавки-электролиты:

- Поташ П, НН, НН₁, ХК, НК, ННК, ННХК;

их комплексы НК+ХН, НК+М, ННХК+М;

- Карбамид(мочевина) М – бесцвет. кристаллы $CO(NH_2)_2$;

- Формиат натрия спиртовой ФНС;

Комплексные противоморозные соединения:

- Асол-К – продукт из органических и неорганических компонентов: водного раствора поташа, ингибиторов коррозии и модификаторов;

- Гидробетон – С-ЗМ-15 - противоморозная добавка для бетонов и растворов с пластифицирующим действием.



Механизм противоморозного действия

По механизму действия противоморозные добавки в бетоны, твердеющие при температуре ниже 0°C , разделяются на три группы:

1 группа - антифризы – вещества, понижающие температуру замерзания жидкой фазы бетона и являющиеся либо слабыми ускорителями, либо слабыми замедлителями схватывания и твердения бетона, то есть практически не влияют на скорость структурообразования.

К этой группе относятся ХН, НН, НН₁, ФНС, М и другие.



Ко 2 группе относятся добавки, обладающие слабыми антифризными свойствами, но являющиеся сильными ускорителями твердения бетона – сульфаты железа СЖ, сульфаты алюминия СА и некоторых других металлов.

На ранней стадии твердения бетонной смеси такие добавки обеспечивают создание достаточно плотной микрокапиллярной структуры цементного камня, что обусловлено протеканием обменных реакций с образованием труднорастворимых соединений.

Твердение бетона при отрицательной температуре объясняется тем, что в микрокапиллярной структуре цементного камня вода не замерзает, обеспечивая тем самым процессы гидратации клинкерных минералов.



К третьей группе относятся такие добавки, которые сильно ускоряют схватывание бетонной смеси и твердение бетона и обладают хорошими антифризными свойствами.

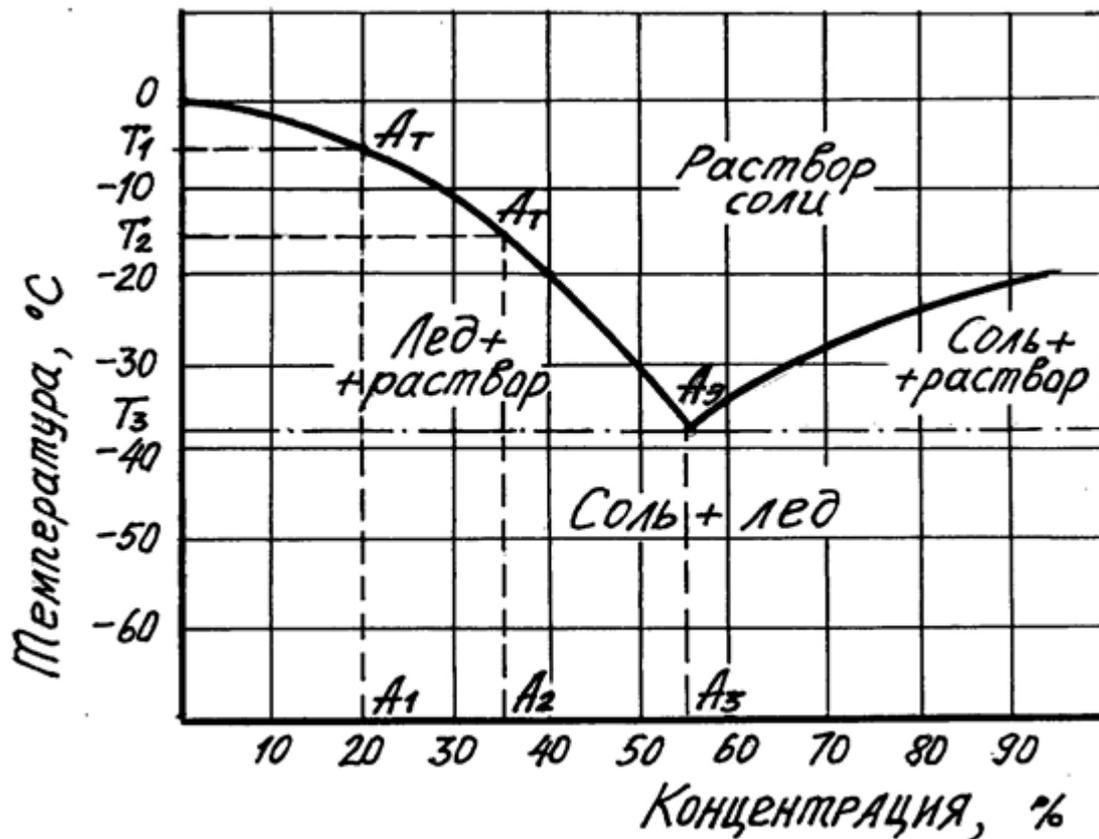
К ним относятся: поташ П, хлористый кальций ХК, хлорное железо ХЖ, ННХК, ННХК+М и другие.

Растворы таких добавок имеют достаточно низкую эвтектическую температуру, например, поташ: – 36,5 °С, хлорид кальция: – 55 °С, нитрат кальция: – 28,2 °С, нитрит-нитрат кальция: – 29,6 °С.

Ускорение твердения бетона вызывается тем, что эти добавки повышают растворимость силикатных составляющих цемента и образуют с продуктами его гидратации двойные или основные соли.



Диаграмма состояния "соль – вода – лёд"





Выбор противоморозных добавок

Вид противоморозной добавки выбирается в зависимости от типа и условий эксплуатации конструкций, темпа строительства, метеорологических условий (температуры наружного воздуха и скорости ветра) и технико-экономических показателей.

Количество выбранной противоморозной добавки для получения требуемого снижения температуры замерзания воды устанавливается:

- в зависимости от класса бетона или марки раствора,**
- марки или активности цемента,**
- подвижности бетонной или растворной смеси,**
- предельной крупности и зернового состава заполнителя.**



Количество добавки, вводимой с целью предотвращения замерзания воды затворения и воды, поглощаемой крупным заполнителем, назначается не от массы цемента, как величины при прочих равных условиях переменной, а от расхода воды затворения бетонной смеси.

Для правильного дозирования и равномерного распределения противоморозные добавки следует вводить в бетонную смесь в виде водного раствора рабочей концентрации, т. е. раствора, которым затворяется смесь без дополнительного введения в неё воды. Требуемая концентрация рабочего раствора устанавливается при подборе состава бетона.



Расход противоморозной добавки, кг/м³, устанавливается по формуле:

$$D = V \cdot D_{т.п.},$$

где V – расход воды для затворения смеси, л/м³;

D_{т.п.} – содержание сухого вещества (твердого продукта) противоморозной добавки в 1 л водного раствора заданной концентрации в зависимости от требуемой температуры замерзания воды, кг/л.

Если установленное количество добавки превышает её предельно допустимое содержание в бетоне, то такую добавку можно применять только с добавлением ингибиторов коррозии стали.

ДИСЦИПЛИНА
ДОБАВКИ В БЕТОНЫ И РАСТВОРЫ



ЛЕКЦИЯ 6

**Фотокаталитические и биоцидные
добавки**



1 Фотокаталитические добавки

Фотокатализатор – вещество, которое при фотооблучении проявляет одну или больше функций, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, включая самоочищение, разложение и удаление загрязняющих веществ, устранение нежелательных запахов, антибактериальное и противотуманное действие.

Фотокаталитический бетон – бетон, в который или на поверхность которого внесен фотокатализатор путем перемешивания при приготовлении бетонной смеси, пропитки, нанесения покрытия и другим аналогичным образом (ГОСТ Р 57255-2016 Бетоны фотокаталитические активные самоочищающиеся. Технические условия).



Термин фотокатализ образован из двух греческих слов - "катализ" (разрушение) и "фотос" (свет).

Процесс фотокатализа представляет собой ускорение химических реакций под действием света в присутствии фотокатализаторов - веществ, поглощающих кванты (частицы) света и многократно вступающих с участниками химической реакции в промежуточные взаимодействия, восстанавливая химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

Под действием фотокатализа органические соединения, летучие химические вещества, запахи, вирусы и бактерии, формальдегид, ацетальдегид и другие могут разлагаться до безопасных молекул воды (H_2O) и углекислого газа (CO_2).



Для приготовления фотокаталитического бетона помимо традиционных материалов: вяжущих, заполнителей и воды в состав вводят специальную добавку-фотокатализатор.

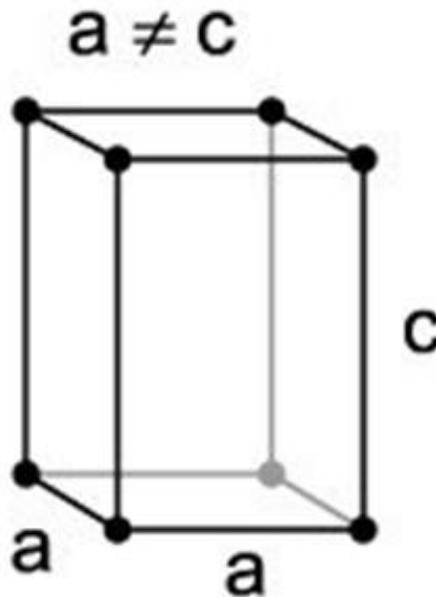
В качестве фотокатализаторов используются: полупроводниковые оксиды или сульфиды (TiO_2 , ZnO , CdS),

полупроводниковые оксиды с нанесенными металлами (Pt/TiO_2 , Rh/SrTiO_3);

полупроводниковые дисперсии с нанесенными оксидами ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$).



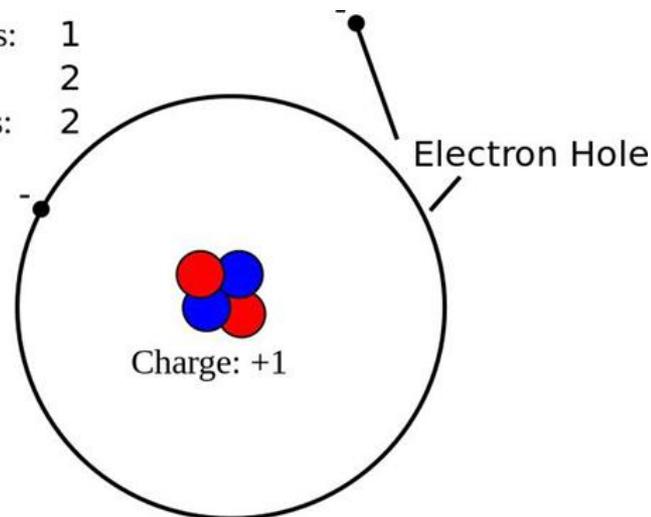
Наибольшее распространение в качестве фотокатализатора в силу относительной дешевизны и высокой эффективности получил диоксид титана с тетрагональной сингонией (анатаз) TiO_2 .





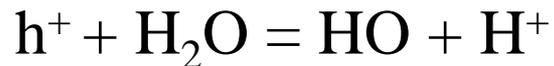
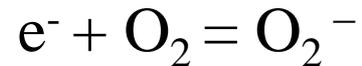
Действие самоочищающихся бетонов с физико-химической точки зрения основано на процессе фотокатализа, а также образования процесса «электрон-дырка» внутри данной химической реакции. «Электрон-дырка» - физический процесс, при котором электрон, покидая атом гелия, оставляет на своём месте пустое пространство. При этом сам атом становится положительно заряженным.

Electrons: 1
Protons: 2
Neutrons: 2





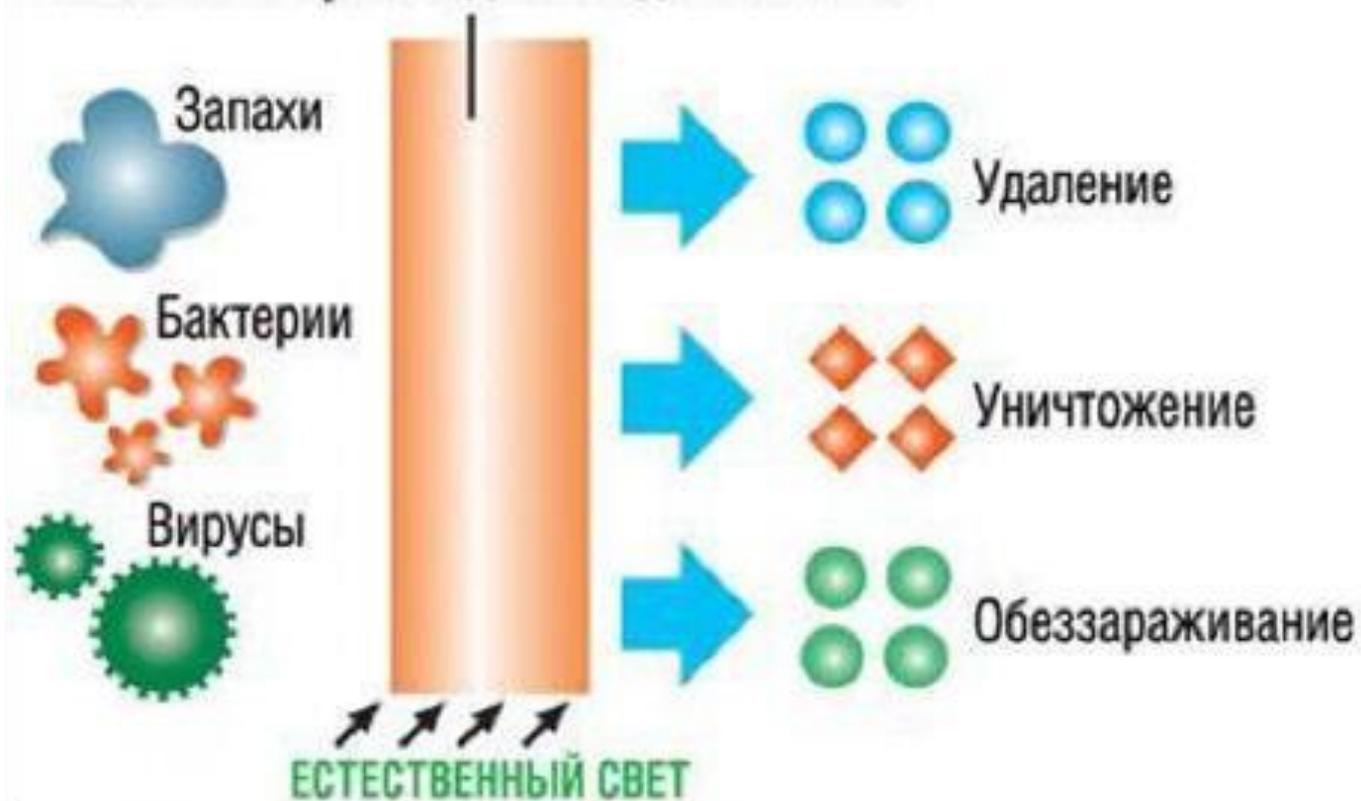
При облучении диоксида титана светом электроны зоны проводимости с сильным восстанавливающим потенциалом вступают в реакцию с кислородом, образуя супероксидные радикалы. Образующиеся электронные дырки вступают в реакцию с молекулами воды, окружающих частицы диоксида титана, стимулируя образование гидроксильных групп:



Эти свободные радикалы вступают в реакцию с молекулами загрязнителя, преобразуя их в другие соединения.



Новый минерал с диоксидом титана





При использовании диоксида титана в составе бетона процесс самоочищения поверхности изделия базируется на двух явлениях:

окисление и гидрофилизация поверхности.

При окислении фотокатализаторы разлагают органические материалы, которые загрязняют поверхность.

К таким загрязнителям можно отнести: сажу, копоть, масла, грибки, плесень, некоторые бактерии, аллергены, бензол, формальдегид, табачный дым, различного рода красители, смог.

Катализируемые соединения распадаются на кислород, углекислый газ, воду, сульфаты и нитраты.



При гидрофилизации поверхности продукты каталитической реакции легко удаляются с обрабатываемой поверхности из-за приобретения ей гидрофильных свойств.

Такая поверхность предотвращает формирование капель воды, которые, впитывая различные вещества, способны загрязнить поверхность. Взамен этого, влага образует тонкую пленку по всей поверхности, что препятствует адгезии. Вода легко удаляет загрязнения с фасадов зданий.

Использование самоочищающегося бетона облегчит работы по реставрации фасадов зданий, обеспечит чистоту элементов архитектуры.



Объекты, возведенные с использованием фотокаталитического бетона



Технология фотокаталитического бетона впервые была применена в архитектуре при строительстве Церкви Дيو Падре Мизерикордиозо в Италии. Постройка Ричарда Майера, называемая также «Церковью Юбилея», была приурочена к празднованию 2000-летия христианства, которое отмечалось в 2000 году.



И ещё один шедевр современной архитектуры, чей фасад выполнен из фотокаталитического бетона, построен в 2015 году в Милане. Строительство этого удивительного сооружения было приурочено к открытию научной выставки EXPO в Италии в 2015 году.



Его интересная архитектура, солнечные батареи на крыше, полностью обеспечивающие здание электроэнергией, и главный фасадный материал - фотокаталитический бетон, как нельзя лучше олицетворили эту выставку прорывом в строительной области.



2 Биоцидные добавки

Железобетонные конструкции зданий медицинских учреждений, пищевых комбинатов и животноводческих комплексов должны обладать биоцидными свойствами для предотвращения появления и развития бактерий, различных форм грибов и микроорганизмов.

В строительных конструкциях повышенной пористости и гидрофильности поселяются бактерии, способствующие выщелачиванию из цементного камня ионов кальция. При этом снижается величина рН, что приводит к повышению степени карбонизации бетона и его разрушению. Бактерии могут активно разрушать не только бетон, но и стальную арматуру, либо непосредственно влияя на сталь, либо образуя в аэробных условиях сначала азотистую, а затем азотную кислоту.



Микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности выделяют органические кислоты, которые образуют с компонентами силикатов и алюмосиликатов комплексные соединения и легкорастворимые кальциевые соли. Плесневые грибы, накапливаясь на загрязненных поверхностях строительных конструкций, также выделяют органические кислоты (лимонную, щавелевую), которые являются сильными катионкомплексирующими агентами и могут образовывать с минералами легкорастворимые комплексные соединения.

Для повышения стойкости против биохимической коррозии в состав бетона или раствора на стадии их приготовления вводят специальные добавки: бактерицидные – от бактерий, фунгицидные – от грибов, альгицидные – от водорослей.



В качестве химических средств защиты бетона могут применяться:

- неорганические соединения – **оксиды и соли бора, меди, хрома, цинка, мышьяка** и другие;
- органические соединения – **фенолы и хлорфенолы, производные карбоновых, оксикарбоновых, карбаминовых и тиокарбаминовых кислот** и другие;
- элементорганические и комплексные соединения **олова, меди, свинца, мышьяка, кремния, ртути** и другие.

По агрегатному состоянию биоциды бывают твердыми (порошки), жидкими и газообразными (фумиганты, летучие фунгициды и другие);

по признакам растворимости – водорастворимыми, малорастворимыми и растворимыми в органических растворителях.



Биоцидные добавки:

Катапин-бактерицид. Продукт конденсации хлорметильных производных ароматических углеродов с пиридином. Дозировка составляет 0,5...2 % массы цемента.

Оловоорганический биоцид – ластонокс. Рекомендуемая дозировка 0,1...0,3 % массы цемента.

Латексный биоцид АБП-40. Продукт эмульсионной сополимеризации трибутиловометакрилата с бутил-акрилатом, метилметакрилатом и акриловой кислотой.

Пентахлорфенолят натрия, катамин, катапин.

Биоциды должны обладать высокой активностью, не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду и не ухудшать технологические и физико-механические свойства бетонов.