

Казахская головная архитектурно-строительная академия

Дисциплина «Технология бетона -11»

Лекция 5

**Регулирование свойств бетонной смеси и бетона
добавками**

Акад.проф.Колесникова И.В.

Механизмы действия добавок (В.Б. Ратинов и Т. И. Розенберг)

1 класс

Механизм действия:

Добавки- электролиты, содержащие одноименные с вяжущими ионы, изменяют растворимость исходного вяжущего и конечных продуктов его гидратации вследствие изменения ионной силы раствора. Это приводит к изменению растворимости:

увеличивается или уменьшается пересыщение в растворе.

Изменения пересыщения в растворе влияют на скорость гидратации и твердения вяжущих.

При повышении концентрации добавок до определенного предела их эффект несколько возрастает.

Добавки-электролиты, не содержащие одноименного с вяжущим иона (хлориды натрия и калия, нитрит натрия и др.),

при малых концентрациях повышают пересыщение и ускоряют твердение, а при больших возможен противоположный эффект.

Добавки-не электролиты, не взаимодействующие с цементом и продуктами его гидратации (например, спирты), обычно понижают растворимость

2 класс

По механизму действия - это

Электролиты, которые могут химически взаимодействовать с минералами портландцементного клинкера или продуктами их гидратации, различают:

- участвующие в реакциях присоединения
- участвующие в обменных реакциях

Участвующие в реакциях присоединения

- Соли (например, ускорители твердения хлорид и нитрат кальция) в результате химического взаимодействия:
 - с трехкальциевым алюминатом образуют двойные соединения
 - с гидроксидом кальция образуют гидроксисоли

Эффекты действия:

- Замедление процессов гидратации и твердения : молекулярный объем двойных солей больше молекулярного объема минералов вяжущего, что при определенных условиях приводит к формированию на его зернах экранирующих слоев.
- Ускорение твердения в результате изменения растворимости и степени пересыщения силикатных фаз. Эффект ускорения превалирует над эффектом замедления
- Повышение прочности бетона: при повышенной дозировке добавок образуются заметные количества игольчатых кристаллов двойных солей, уплотняющих и микроармирующих цементный камень.

Участвующие в обменных реакциях

- Соли сильного основания и сильной или слабой кислоты :NaCl, NaNO₂, CH₃COONa и др.

- *Эффекты действия:*

вливают на кинетику твердения алита и белита:

- через изменение ионной силы раствора

- вследствие снижения в поровой жидкости концентрации ионов кальция, выделяющихся при гидратации силикатных фаз цемента.

После затворения сухой смеси раствором добавки начинается выкристаллизовывание кристаллогидратов, образующих гель, который захватывает в свои ячейки большое количество жидкой фазы и, вследствие этого, вызывает быстрое схватывание и последующее интенсивное упрочнение бетона.

3 класс

Добавки третьего класса - центры кристаллизации или т.н. кристаллические затравки - облегчают выделение при гидратации цемента новых фаз из пересыщенных растворов.

К ним относятся, например, гидросульфоалюминат кальция, сульфатсодержащие твердые вещества типа «крентов» и др

- *Эффекты действия:* ускоряют твердение цемента и повышают его прочность, благодаря более быстрой гидратации силикатных фаз и, в основном, алита.

4 класс

Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Органические ПАВ различают на:

- *ионогенные - диссоциируют в воде и водных растворах на поверхностно-активный ион и углеводородную часть молекулы*
- *неионогенные – не диссоциируют в воде*
- *гидрофилизирующие*
- *гидрофобизирующие*

Гидрофилизирующие

анионоактивные ПАВ: лигносульфонаты, гидроксикарбоновые кислоты и их соли, углеводы и их производные, а также синтетические вещества-суперпластификаторы, получаемые конденсацией с формальдегидом нафталин- или меламина-сульфо-кислоты, продукты на основе поликарбоксилата и др..

Водорастворимы и их можно вводить с водой затворения.

Эффект действия:

- **пластифицирующий** - улучшают смачивание цементного теста и бетонных смесей водой
- **влияние на морфологию гидратных фаз (эффект адсорбционного модифицирования структуры).**
- **изменяющий скорость процессов структурообразования**
- **эффект замедления** процессов гидратации и твердения
- **при введении суперпластификаторов эффект замедления перекрывается эффектом ускорения** за счет увеличения действующей поверхности цемента в результате дезагрегации флокул

Механизм действия

В результате адсорбции ПАВ преимущественно на гидратных новообразованиях:

- **уменьшается межфазовая энергия и облегчается дезагрегация (дефлокуляция) частиц. При этом высвобождается большая часть воды, иммобилизованной флокулами гидратируемых частиц, что и обуславливает пластифицирующий эффект.**
 - **адсорбционные слои ПАВ сглаживают микрорельеф частиц, уменьшая коэффициент трения между ними**
 - **вызывается возникновение на частицах твердой фазы электрического потенциала (ζ - потенциала), который приводит к отталкиванию частиц и предотвращает их коагуляцию**
 - **экранируя возникновение зародышей кристаллизации, добавки ПАВ способствуют увеличению пересыщения в твердеющем цементном тесте и формированию более дисперсных структур (эффект адсорбционного модифицирования структуры).**
-

Эффективность действия ПАВ-пластификаторов зависит от:

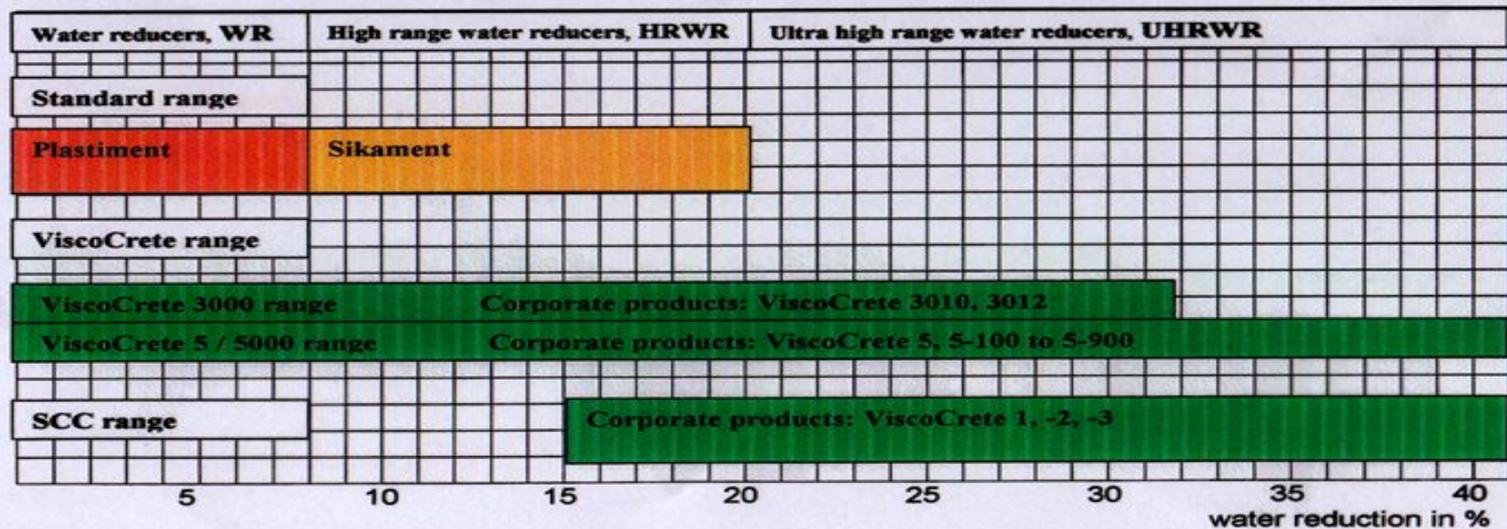
- от вида
 - в механизме действия суперпластификаторов нафталино- и меламиноформальдегидного действия, модифицированных лигносульфатов преобладает эффект электростатического отталкивания частиц цемента, обусловленный ζ - потенциалом на поверхности частиц
 - в механизме действия добавок типа поликарбоксилатных суперпластификаторов взаимное отталкивание частиц цемента и пластифицирующий эффект обусловлены в большой мере т.н. *стерическим эффектом*, вызванным формами цепей макромолекул и характером зарядов на поверхности зерен цемента и гидратов.
 - адсорбционной способности ПАВ
 - минералогического состава цемента
-

ПЛАСТИФИКАТОРЫ И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ :

Это свыше 80% всех добавок

- ПЛАСТИФИКАТОРЫ (лигносульфонаты, уменьшение воды затворения на 5-6%)
- СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ (нафталиновые, меламиновые и смешанные, уменьшение воды на 20%)
- УЛЬТРА-СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ - гиперпластификаторы

ViscoCrete technology: Positioning of products



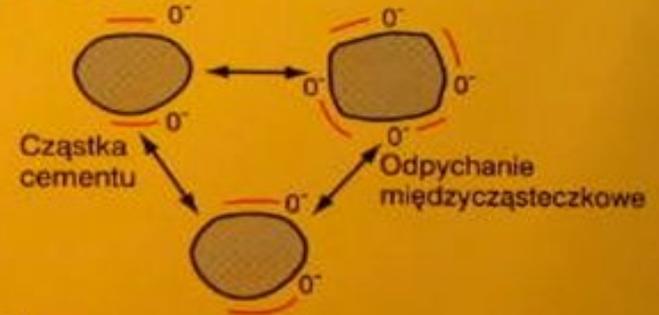
Пластификаторы: для смесей с ок 7-8 см



1930



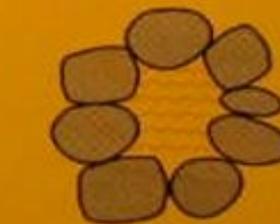
Lignosulfoniany
Plastiment® BV 40



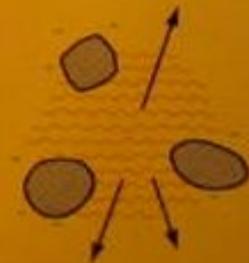
1940



Glukoniiany
Plastiment® VZ



Grudka cząsteczek cementu



Uwolniona woda

1. Пластификаторы

Короткие молекулы, разбивают агломераты зерен цемента, требуют значительного количества воды затворения

1970

Sulfonowane związki naftalenowe
Sikament® NN



1980

Sulfonowane związki melaminowe
Sikament® FF



2. Суперпластификаторы

Длинные цепи, двойной ионовый слой,
уменьшение сил трения, требуют небольшого
количества воды затворения

2. Суперпластификаторы Sikament

Требуют осадки конуса без добавок

4 -6 см



3. Ультра-суперпластификаторы

Sika ViscoCrete

**Самое хорошее действие для осадки
конуса без добавок 0 – 2 см**



1990



Kopolimery winylowe
Sikament® 92



2000



Modyfikowane polikarboksylany
Sika ViscoCrete®



3. Ультра-суперпластификаторы

Полимолекулы пространственные, стерический эффект + электростатическая сепарация, требуют малое количество воды затворения

Виды суперпластификаторов:

1. Сульфированные меламиноформальдегидные смолы и комплексные добавки на их основе.
 2. Продукты конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида и комплексные добавки на их основе.
 3. Модифицированные лигносульфаты (не содержащие сахаров).
 4. Добавки на основе поликарбаксилатов.
-

Суперпластификаторы

Группа	Наименование	Страна-изготовитель
1	10-03 НИЛ-10 Мельмент Компласт	Россия Россия ФРГ, США Великобритания
2	С-3 40-03 Майти	Россия Россия Япония
3	Позолиш 300 N ХДС	Япония, США, ЮАР Украина
4	Пластамент BV40	Великобритания, Франция

Гидрофобизирующие ПАВ

Особенности строения: в отличие от гидрофилизирующих ПАВ *характерна резкая асимметрия молекул.*

Механизм действия: гидрофобизирующие ПАВ адсорбируясь образуют своеобразный «частокол», уменьшающий смачивание цемента водой.

В результате хемосорбции на поверхности твердой фазы прочно фиксируются углеводородные радикалы, что обуславливает *гидрофобные свойства как цементу при введении в процессе его помола, так и бетону при его пропитке или введении с водой затворения.*

Минеральные добавки

Эффекты действия:

- повышается степень гидратации цемента, что при условии предотвращения увеличения водопотребности и соответственно пористости бетона приводит к увеличению его прочности
- обуславливается изменение свойств цементного камня и бетона: повышение водостойкости, сульфатостойкости и др.

Механизм действия:

При введении в цементные системы минеральных добавок идут как химические, так и физико-химические процессы их взаимодействия с цементом и продуктами его гидратации:

- процессы взаимодействия материалов, обладающих пуццолановой активностью, с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при гидролизе алита и в меньшей мере других клинкерных минералов. При этом образуются в основном гидросиликаты $\text{CSH}(1)$ с низкой степенью закристаллизованности и с переменным составом, характерным для тоберморита
- При соответствующем химическом составе минеральных добавок (пуццолан) возможно образование гидроалюминатов, гидросульфоалюминатов и гидроалюмосиликатов
- некоторые активные минеральные добавки, например, молотые доменные и металлургические шлаки способны к самостоятельному твердению при активизации с известью.

Активность пуццолановых добавок зависит от:

- **химико-минералогического состава и структуры (*стеклообразные и аморфизированные компоненты добавок, содержащие активные SiO_2 и Al_2O_3*)**
 - **тонкости измельчения**
 - **температурно-влажностных условий твердения**
 - **степень гидравлической активности шлаков характеризуют: модуль основности M_o ($M_o = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$); модуль активности M_a ($M_a = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$).**
-

Микронаполнители

Микронаполнители - тонкомолотые, практически не растворимые в воде неорганические вещества, состоящие из частиц размером менее 150 мкм

Механизм действия

Служат центрами кристаллизации для образования зародышей кристаллов (в соответствии с учением Гиббса-Фольмера энергия образования зародышей кристаллов значительно уменьшается при наличии центров кристаллизации)

Эффекты действия

- образуется мелкозернистая структура связующего, улучшающая технические свойства цементного камня
 - возрастают скорость твердения и прочность системы «цемент-вода» (до тех пор, пока все его зерна остаются окруженными продуктами гидратации)
-

Активация наполнителей осуществляется за счет *создания оптимального рельефа его поверхности*

Увеличение шероховатости наполнителя не только способствует механическому заклиниванию связующего, но и повышает таким образом площадь поверхности контакта. Увеличение адгезионной прочности в этом случае идет за счет улучшения условий смачивания.

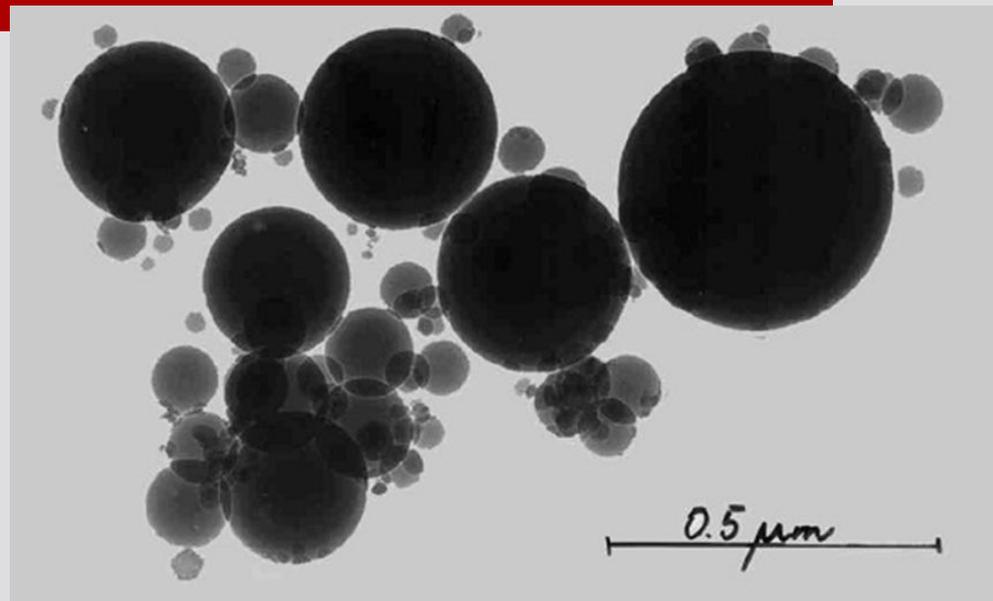
Форма частиц и рельеф их поверхности зависят от типа помольных агрегатов и природы материалов:

- при грубом измельчении песка в вибромельнице крупные зерна получают округленными, а мелкие - более угловатыми
 - при измельчении в шаровой мельнице до размера частиц 0,15-0,6 мм преобладают круглые зерна
 - При помоле в дезитеграторной мельнице преимущественно образуются угловатые зерна песка.
-

Микрокремнезем (МК)

Эффекты действия:

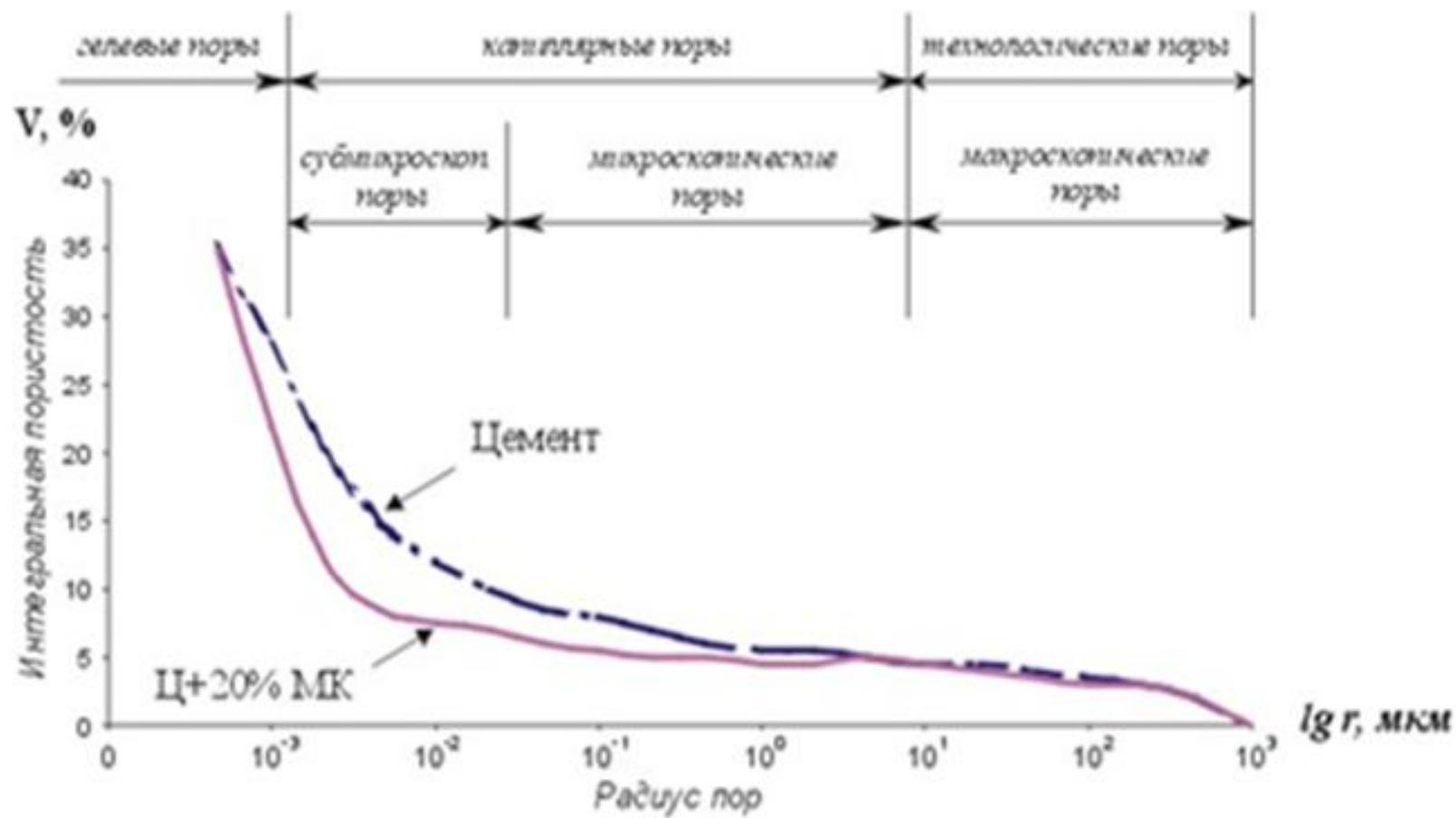
- повышаются связность и тиксотропность смесей
- существенно увеличивается объем гелевых пор и уменьшается объем капиллярных пор в бетоне, как следствие, повышается плотность, прочность, водонепроницаемость и долговечность бетона.



Механизм действия :

Как показали работы исследования П. Г. Комохова, формирование структур цементных систем с МК зависит как от физических, так и химических факторов:

- ультрадисперсные частицы МК заполняют пространство между сравнительно грубодисперсными частицами цемента и образуют многочисленные коагуляционные контакты. При этом за счет увеличения объема адсорбционно-связанной воды уменьшается объем свободной воды
- взаимодействие МК с гидроксидом кальция способствует увеличению в составе цементного камня наиболее прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция.



НАНОТЕХНОЛОГИЯ (НТ). Термин и определение

**Пионер НТ
Э.Дрекслер:
НТ - технология
дешевого
производства
устройств и веществ
с заранее заданной
атомарной
структурой**

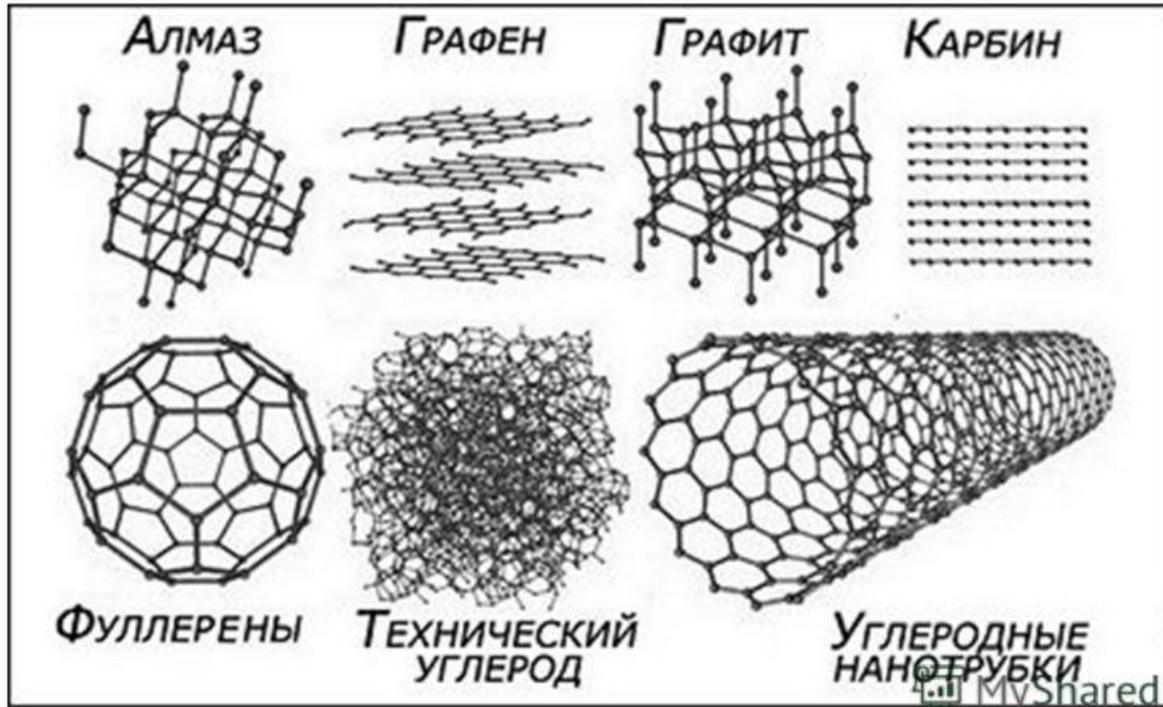
**В настоящее время в
строительстве под НТ
понимают использование
нанодобавок и
нанопримесей, то есть
нанообъектов (НО) в виде
специально
сконструированных
наночастиц (НЧ), то есть
частиц наномасштаба (НМ) с
линейным
размером менее 100нм.**

Таблица 1

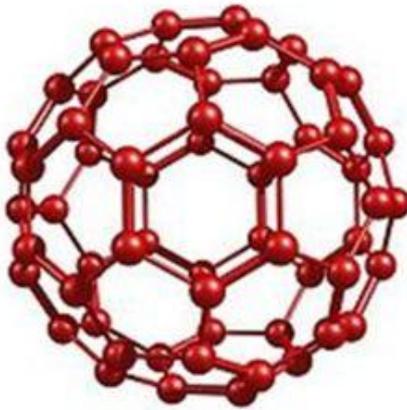
ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НО И ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НС

Наночастицы	Наносистемы
Наноблоки	Твердые тела
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Нанотрубки	Агрегаты, растворы
Нанокристаллы неорганических веществ	Аэрозоли, коллоиды, осадки
Полимерные молекулы, мицеллы	Золи, коллоиды, гели
Наночастицы на поверхности веществ	Наноструктурированные пленки
Наночастицы в слоях различных веществ	Наноструктурированные пленки

Аллотропные формы углерода



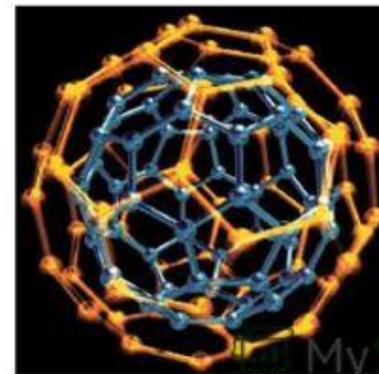
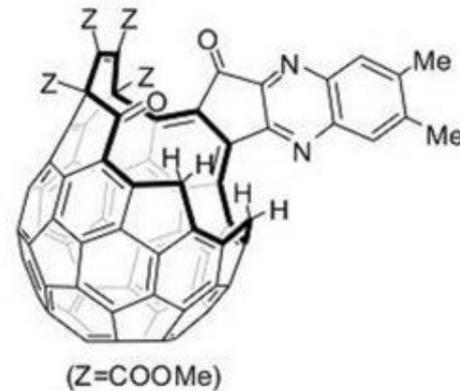
НАНООБЪЕКТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА – ФУЛЛЕРЕНЫ



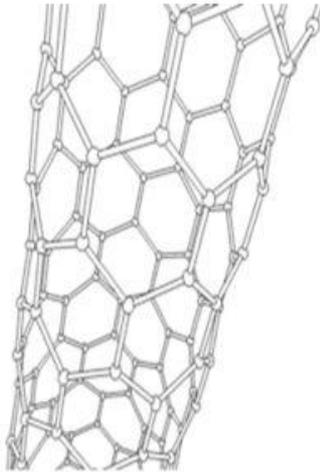
Фуллерен C_{60} - Это наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов, в нём углеродный многогранник состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Каждый атом углерода в C_{60} принадлежит одновременно 2-м шести- и 1-му пятиугольнику, то все атомы в C_{60} эквивалентны. Это подтверждается ЯМР-спектром изотопа C_{13} , содержащим лишь одну линию. Длина связей $C-C$ различна. Связь $C=C$, являющаяся общей стороной двух шестиугольников, 0.139 нм, а связь $C-C$, общая для шести- и пятиугольника - 0.144 нм Белоусов В.П., Будтов В.П., Данилов О.Б., Мак А. А. 1997. Оптический журнал, т.64, №12, с.3.

НАНОХИРУРГИЯ

- **Рис. 1. Химически открытый фуллерен с двадцатичленным кольцом**
- **Рис.2. Химически открытый фуллерен с шестнадцатичленным кольцом**

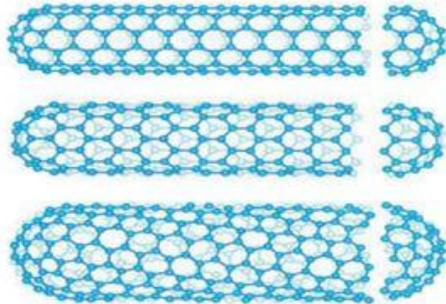
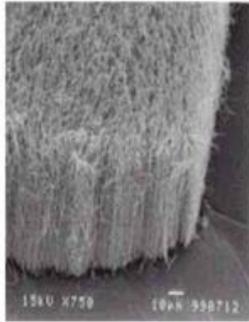


НАНООБЪЕКТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА – НАНОТРУБКИ



Углеродная нанотрубка (англ. carbon nanotube) – цилиндрическая молекула, состоящая из одних лишь атомов углерода. Имеет диаметр около 1 нанометра и длину от одного до сотен микрометров. Внешне выглядит как свернутая в цилиндр графитовая плоскость. Впервые обнаружена Сумио Ииджимой (корпорация NEC) в 1991 г. как побочный продукт синтеза фуллерена C₆₀.

НАНООБЪЕКТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА – НАНОТРУБКИ



- Нанотрубки бывают однослойными и многослойными.
- Многослойные нанотрубки представляют собой несколько однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую, Расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите
- Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости.
- Различают прямые (ахиральные) нанотрубки и спиральные (хиральные) нанотрубки.

СВОЙСТВА НАНОТРУБКИ

- Нанотрубки обладают уникальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами.
- Они могут быть как проводниками, так и полупроводниками.
- Нанотрубки на порядок прочнее стали.
- **Способ получения нанотрубок:**
термическое распыление графитовых электродов в плазме дугового разряда.
- **Свойства нанотрубок:**
легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм.
- **Стоимость нанотрубок:**
один грамм стоит несколько сотен долларов США.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОТРУБОК

- Модификация нанотрубок выполняется за счёт линейного или объёмного введения различных атомов в межплоскостное расстояние – 0,34 нм., как с внешней так и с внутренней стороны поверхности нанотрубки.
- Получают различные нанотрубки, например, металлизированные.

Углеродные кластеры фуллероидного типа

- **полидисперсные углеродные нанотрубки;**
- **полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм;**
- **смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀.**

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НОНОСИСТЕМЫ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»

Кремнеземсодержащий компонент золь H_2SiO_3 и добавку «ДЭЯ-М»

Добавка «ДЭЯ-М» ТУ 5743-003-46969976-2000:

•ФДП	4,5 - 5,0
•указанная окалина	5,0 - 6,0
•NaF	0,75 - 1,0
•NaOH	0,25 - 0,5
•Вода	остальное

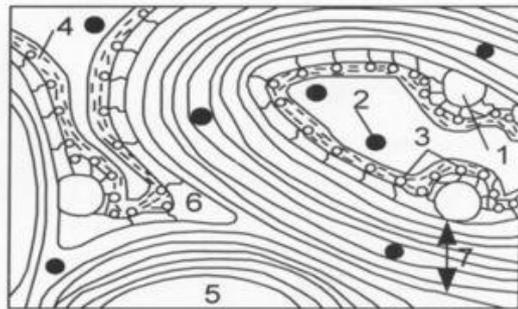
-фильтрат дрожжевого производства (ФДП), сод.сухих веществ, 4,5 – 5,0 мас.% pH=5,

-окалина металлургического производства, содержащей Fe_3O_4 , в количестве, большем или равном 70 мас.% с тонкостью помола, определяемой по остатку на сите № 008 - 15%,

*) Гидролиз – реакция ионного обмена между веществами и водой.

Гидратация – физико-химический процесс взаимодействия растворённых веществ с водой.

Месторождение природного наноминерала шунгита в Кижях РФ.



**Физико – химическая модель (б) шунгитового углерода
(увеличение x200000)**

**1 – фуллерены изотопа C_{12} и C_{13} ; 2 – металлы; 3 – ПАВ;
4 – кристаллическая вода; 5 – глобулярная пора; 6 –
межглобулярная пора; 7 – глобула**

СОСТА И СВОЙСТВА НАНОБЕТОНА патент № 2256629

Номер образца	Состав высокопрочного бетона, мас.%									Прочность при сжатии в возрасте 28 сут, МПа	Водонепроницаемость, атм.
	портланд-цемент М400	заполнитель		кремнеземсодержащий компонент		Добавка		силикатная мука	вода		
		Песок Мкр.=2,1	Щебень фр.5-10 мм	микрокремнезем	золь H_2SiO_3 с $\rho = 1,014$ г/см ³ , рН = 5...6	суперпластификатор	ДЭЯ-М				
1 прото-тип	4	36,9	49,2	4	-	0,4	-	8	3,8	54,0	8
2	44,4	22,2	22,2	-	0,48	-	0,48	-	11,0 4	73,8	12,0
3	46,20	21,10	21,10	-	0,455	-	0,455	-	10,6 9	76,7	12,0
4	48,0	20,0	20,0	-	0,43	-	0,43	-	10,3 4	72,2	12,0.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ НАНОБЕТОНА

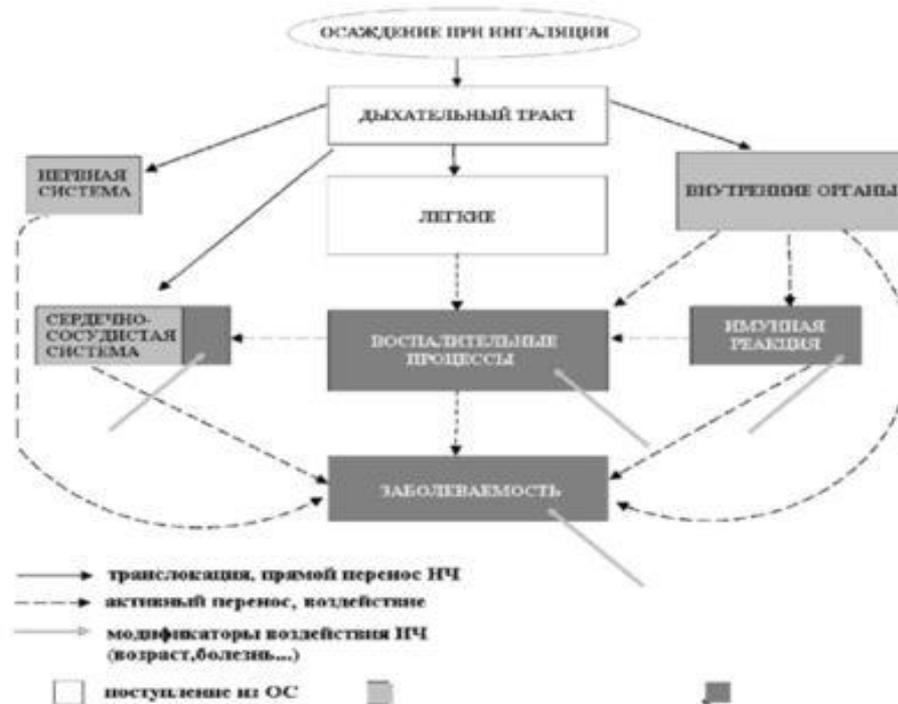
Расход материала на 1 м ³ , кг					В/Ц	О.К., см	Призменная прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Водопоглощение, %	Водонепроницаемость, атм.	Морозостойкость, цикл.
Ц	П	Щ	Добавка, %	В							
950	181	1036	H ₄ SiO ₄ 0,6	237	0,25	1,0	63	3,9	2,9	18	800
950	184	1049	H ₄ SiO ₄ + K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,75	223	0,23	1,0	75	4,8	2,5	20	900

Количественная характеристика влияния добавок микрокремнезема, суперпластификатора и условий твердения на пористость цементного камня

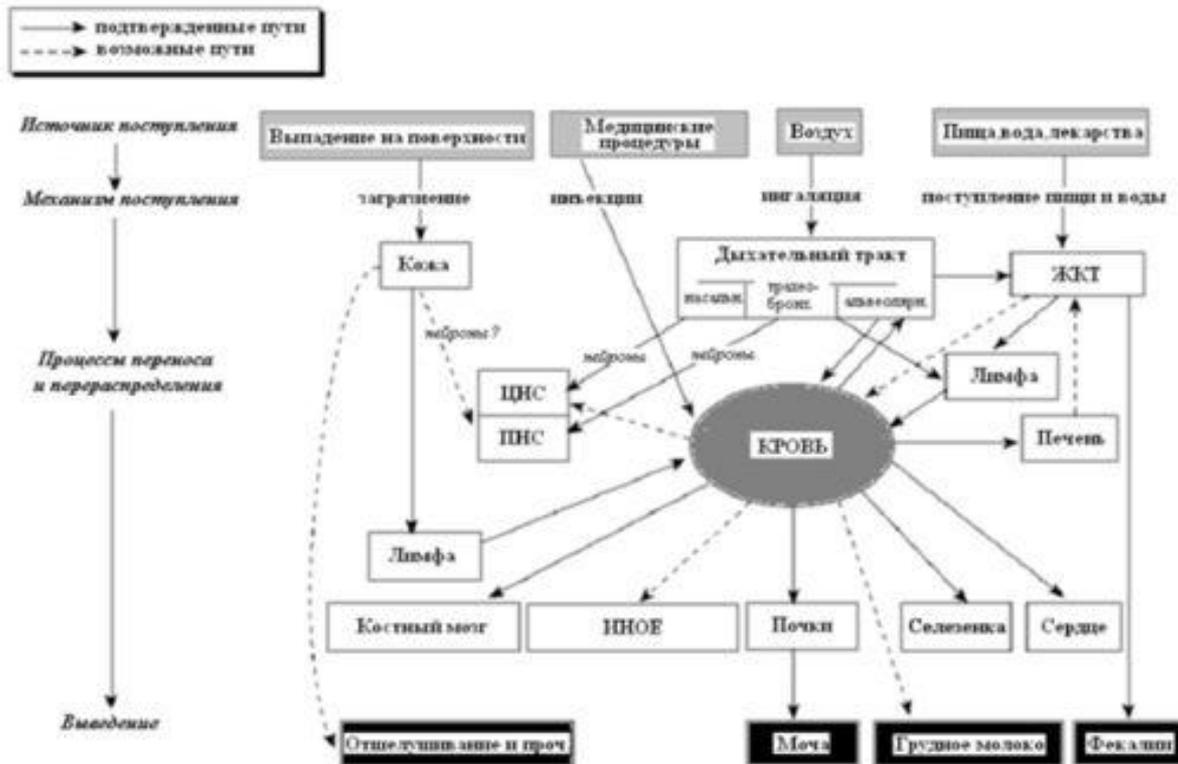
Серии образцов матрицы. Кол-во МК % Ц, условия твердения	Объем пор ($\Delta V/V$), %					
	Поры геля $5\text{Å} < R < 25\text{Å}$	Капиллярная пористость			Макропоры $10\text{мкм} < R < 500\text{мкм}$	Общая пористость $5\text{Å} < R < 500\text{мкм}$
		Субмикропоры $25\text{Å} < R < 500\text{Å}$	Микропоры $500\text{Å} < R < 10\text{мкм}$	Общая $25\text{Å} < R < 10\text{мкм}$		
0	14,2	9,9	5,8	15,7	8,9	38,8
10	10,4	9,7	3,7	13,4	3,3	27,1
20	8,9	3	2	5	4,5	17
30	6,2	3,12	0,63	3,73	6,5	16,4
20+20°C	8,4	5,1	0,4	5,5	2,3	16,2
20+C-3	10,4	7,6	2,1	9,7	6,6	26,7
20+40°C	12	9,5	2,7	12,2	4	28,2
20+60°C	14,3	10,5	4,9	15,4	6,1	25,8

Примечание: исследовались составы цементного камня с добавкой МК Челябинского ферросилиция

НАНОБЕЗОПАСНОСТЬ. ПРОНИКНОВЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА



БИОКИНЕТИКА НАНОЧАСТИЦ в организме человека

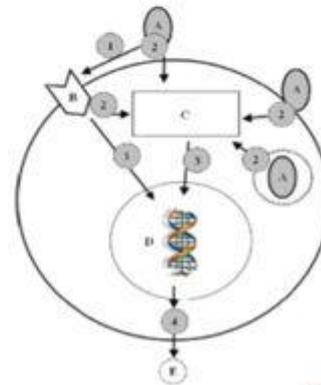
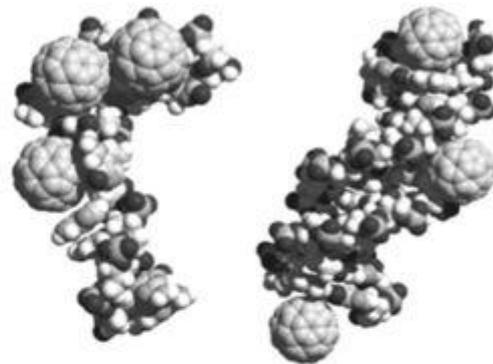


НАНОБЕЗОПАСНОСТЬ. ВЫВОДЫ

5. Отмечено воздействие НО (фуллеренов, нанотрубок, нанокристаллов) на организмы (микроорганизмы, ракообразные, рыбы, млекопитающие), приводящее к их гибели.
6. Воздействие НО на экосистемы **не исследовано**.
7. Последствия хронического (долговременного) воздействия НО на человека и живые объекты **не исследованы**.
8. Методы оценки, анализа и управления риском, разработанные в области радиационной безопасности и токсикологии, могут быть использованы для анализа, оценки и управления рисками НТ с соответствующими модификациями, учитывающими специфику конкретных НО.

ВЛИЯНИЕ НЧ на ДНК

- Токсичность зависит от концентрации НЧ и площади их поверхности, а не от массы/объема.
- Токсичность зависит от физико-химической формы НЧ.
- Токсичность НЧ зависит от НС, в которую входит НЧ.



ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В РФ

- 1. Формирование рынка потребления .**
- 2. Повышение эффективности применения наноматериалов и нанотехнологий.**
- 3. Разработка новых промышленных технологий получения наноматериалов.**
- 4. Обеспечение перехода от микротехнологий к промышленным нанотехнологиям.**
- 5. Развитие фундаментальных исследований нанотехнологий.**
- 6. Создание исследовательской инфраструктуры.**
- 7. Создание инновационных и кредитных механизмов финансирования работ.**
- 8. Подготовка и закрепление квалифицированных научных, инженерных и рабочих кадров для нанохимического производства.**



Информация по наночастицам использована
из материалов к.т.н.Кузьминой В.П.