

Особенности подбора химических модификаторов для экструзионной технологии бетонов

Д.т.н., профессор Д. О. Байджанов,
Карагандинский государственный технический университет;
к.т.н., начальник отдела Е. К. Бюнау,
ОАО «Газпром-ВНИИГАЗ»;
к.т.н., технический директор О.А. Малышев,
ЗАО «Стример – Центр»*

Ключевые слова: модификаторы; экструзионный метод; суперпластификаторы; фазовый переход; измерительный комплекс Микро-Гео-Тест; гидрофобизатор

Государственной программой форсированного индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2010-2014 годы поставлена цель – обеспечение диверсификации и повышение конкурентоспособности экономики страны в долгосрочном периоде с усилением ее социальной эффективности. В связи с этим предусмотрена технологическая модернизация и развитие инноваций и науки. Основными задачами модернизации являются:

- содействие трансферу технологий и внедрению отечественных технологических разработок;
- перевод отечественных предприятий на международные стандарты технического регулирования;
- снижение энергоемкости производства и ресурсосбережение.

Системное преобразование строительной отрасли осуществляется путем совершенствования государственного регулирования архитектурной, градостроительной и строительной деятельности, повышения качества и безопасности строительной продукции и создания условий для развития производства конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций с высокой добавленной стоимостью на инновационной основе. К 2014 г. планируется достижение следующих показателей по производству основных видов строительных материалов: цемента – 11,4 млн т/год, сборных железобетонных конструкций и изделий – 6480 тыс. м³/год.

Одним из актуальных направлений является применение в стройиндустрии высокотехнологичных, низкоэнергоемких методов производства с высоким экономическим эффектом, таких как экструзионный метод формования изделий с применением различных химических добавок. Химические модифицирующие добавки в малых дозировках позволяют целенаправленно управлять технологическим процессом и получать бетон и железобетон высокого качества при относительно низкой себестоимости.

Экструзионная технология производства пустотных изделий из железобетона, в том числе с предварительно наряженным армированием, требует предварительного решения следующих задач: подбор состава и предварительная подготовка исходных материалов, обеспечение подготовки и уплотнения бетонной смеси, формование изделия и его конечная доводка [1-6].

От решения вышеперечисленных задач зависит в целом успех промышленного применения экструзионной технологии. В настоящее время основное количество поставленных задач достаточно успешно решено совместными усилиями строительных и машиностроительных специалистов, однако вопрос о применении химических модификаторов для данной технологии остается нерешенным. Этот факт, в первую очередь, определяется условиями создания изделий, т.е. параметрами сдавливания смеси в формовочной машине.

Целью настоящей работы является установление требований к химическим модификаторам, определяющим их пригодность в технологии экструзионного формования изделий из бетона и железобетона.

Правильное применение уже известных, а также новых химических добавок возможно только на основе сложившихся и развивающихся научных представлений о механизме их воздействия на цементные системы. В недавнем прошлом изыскание и разработка новых добавок проходили в большинстве случаев хаотично. Главное внимание уделялось возможности

Байджанов Д.О., Бюнау Е.К., Малышев О.А. Особенности подбора химических модификаторов для экструзионной технологии бетонов

использования отходов различных производств, так как основными требованиями были недефицитность сырья и дешевизна добавки [7].

Научно-практические положения о гидрофобизации цементных систем в присутствии кремнийорганических соединений (КОС) изложены в трудах В.Г. Батракова [8], Л.П. Орентлихер [9], Е.А. Ласской [10] и др.

Научно-теоретические воззрения о влиянии гидрофобизаторов, например, окисленного петролатума, кубовых остатков синтетических жирных кислот (КОСЖК), битумных дисперсий, соапстоков растительных масел, на цементные системы изложены в трудах М. И. Хигеровича и его соавторов [11-14].

Механизм действия суперпластификаторов большинство исследователей (Ф.М. Иванов, В.Г. Батраков [15, 16], Ю.М. Баженов [17] и др.) связывают с адсорбцией полярных молекул на поверхности гидратирующихся частиц цемента. Образование адсорбционного слоя приводит к дефлокуляции, изменению электрокинетического потенциала и, как следствие, к увеличению дисперсности твердой фазы и сил электростатического отталкивания.

Каждое из вышеуказанных направлений применения добавок интересно как с научной, так и технической стороны и требует дальнейшего исследования и совершенствования. Таким образом, исходя из краткого научно-технического обзора литературы, возникает необходимость в проведении дальнейших исследований химических модификаторов для экструзионной технологии.

В процессе практической работы над экструзионной технологией нами было отмечено возрастающее различие между такими реологическими свойствами бетонной смеси, как удобоукладываемость и пластичность. Удобоукладываемость определяется подвижностью (текучестью) бетонной смеси в момент заполнения формы, а пластичность – способностью деформироваться без разрыва сплошности. Поэтому индивидуальное применение пластифицирующих добавок для экструзионной технологии оказалось непригодным: формуемые изделия имели рваный вид и сплошные вертикальные и горизонтальные трещины.

Также известно, что индивидуальное применение гидрофобизирующей добавки типа олеиновая кислота приводит к образованию ее нерастворимых кальциевых солей, что усложняет ее применение в технологии бетонов. Приготовление добавок в виде водорастворимых эмульсий снижает экономическую и техническую эффективность их применения.

Нами разработан состав гранулированной добавки с целью применения в экструзионной технологии бетона, который включает в свой состав пластифицирующий гидрофобизирующий компонент и минеральный носитель. Это обеспечивает формование бетонных изделий высокого качества с заданными физико-техническими параметрами.

Практические результаты, полученные нами, показали, что для улучшения свойств рост удобоукладываемости бетонной смеси, применяемой для экструзионного формования, который регулируется химическими добавками пластифицирующего действия, приводит к снижению качества формуемых изделий, их растрескиванию, расслоению бетонной смеси и, в конечном счете, к невозможности реализации технологии. В то же время применение гидрофобизирующего компонента в составе химической добавки способствует снижению подвижности бетонной смеси, начинают проявляться ее пластические свойства, обеспечивающие возможность реализации экструзионной технологии и получения изделий высокого качества. На наш взгляд, в этом и проявляется преобладающий рост пластических свойств бетонной смеси над ее удобоукладываемостью (текучестью).

Теоретическому обоснованию и практическому подтверждению проявления пластических свойств бетонных смесей с гидрофобизирующими добавками посвящены труды М.И. Хигеровича и его учеников [6,9]. Считается, что сетчатый молекулярный слой из молекул гидрофобизирующего компонента добавки, образующийся в результате адсорбции на поверхности гидратирующих цементных зерен, позволяет обеспечить пластичность не только обычных бетонных смесей, но и, как показали наши опыты, бетонных смесей экструзионного формования. Нами был установлен факт пластифицирующего действия гидрофобизирующей добавки на бетонную смесь, применяемую в экструзионной технологии формования бетона, что ранее не было изучено другими исследователями.

Для проведения исследований был применен измерительный комплекс Микро-Гео-Тест (ИК МГТ), который предназначен для автоматизированных лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород, жидких материалов, строительных и низкомолекулярных конструкционных материалов [18].

Байджанов Д.О., Бюнау Е.К., Малышев О.А. Особенности подбора химических модификаторов для экструзионной технологии бетонов

Можно предположить, что основную роль в формировании пластических свойств бетона экструзионного формования играют углеводородные «хвосты» молекул гидрофобизатора, закрепившихся на частицах гидратирующего цемента. Это приводит к образованию межплоскостных поверхностей скольжения в бетонной смеси. Под внешним воздействием они позволяют относительно свободно перемещаться компонентам бетонной смеси в плоскостях, параллельных взаимному контакту, одновременно сохраняя однородность бетонной смеси путем удержания ее компонентов в направлении, вертикальном плоскостям скольжения.

С целью проведения исследований химических модификаторов бетона автором ИК МГТ Бюнау Е.К. была сконструирована специальная ячейка (рис. 1), позволяющая снимать данные в области средних давлений (до 100 МПа) при проведении термобарических испытаний образцов различных материалов. Основной задачей новой конструкции ячейки являлась возможность обеспечения наиболее точного снятия термобарических параметров исследуемого вещества.

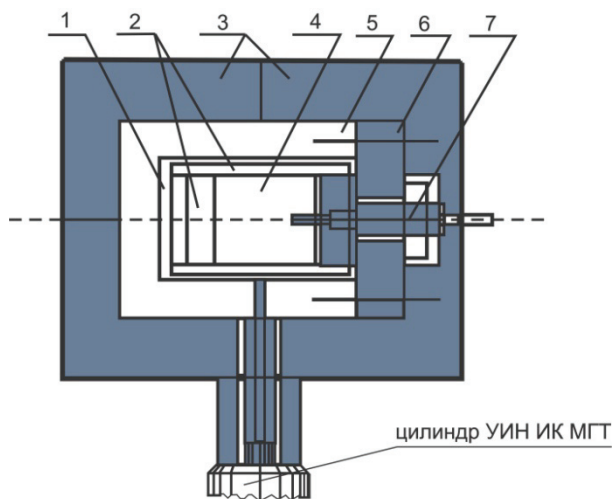


Рисунок 1. Схема ячейки для исследования фазовых превращений:

- 1 – рабочая жидкость (вода), передающая гидравлическое давление на гидроизолированный образец;**
- 2 – гидроизоляция, передающая гидростатическое давление на образец, она же играет роль дополнительной теплоизоляции;**
- 3 – внешняя термоизоляция силового корпуса ячейки;**
- 4 – исследуемый образец;**
- 5 – силовой корпус ячейки;**
- 6 – крышка корпуса;**
- 7 – термодатчик**

В качестве образцов химических модификаторов для экструзионной технологии бетона были выбраны:

- олеиновая кислота;
- моторное масло.5W-50;
- нонадекан «Ч» $C_{19}H_{40}$ (парафин).

В качестве вещества, имеющего фазовый переход первого рода в диапазоне исследуемых PVT параметров (англ. pressure, volume, temperature – давление, объем, температура), был выбран бензол.

Эксперимент проводили по следующей методике:

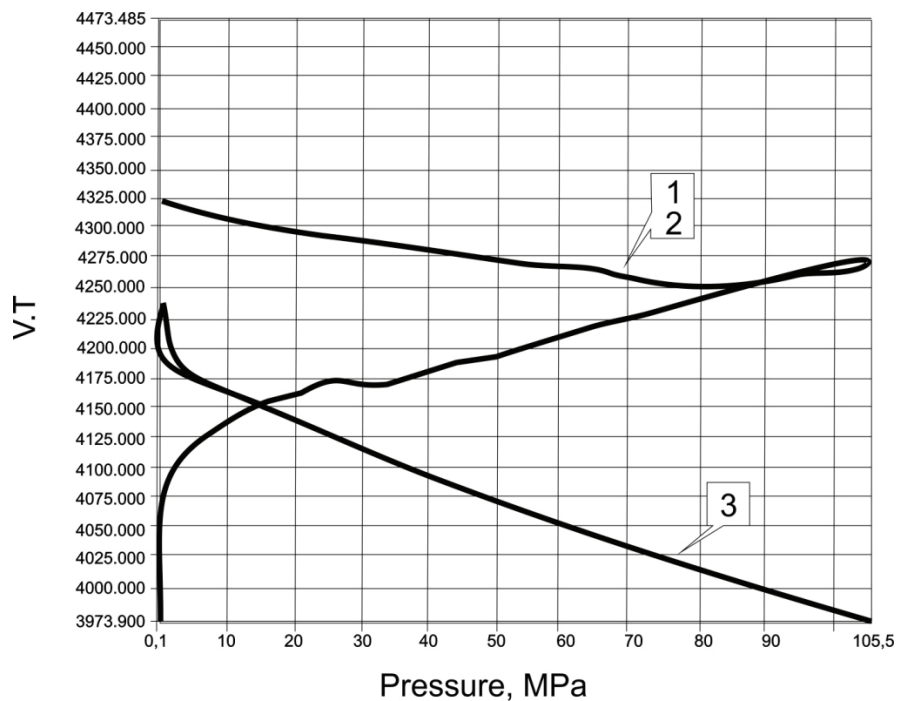
- диапазон давлений до 100 МПа отобран как определяющий упругие деформации вещества;
- обеспечена гидроизоляция исследуемого образца материала от стального корпуса ячейки;
- минимизирован тепловой контакт корпуса ячейки и насоса ИК МГТ;
- реализована техническая возможность быстрого разогрева и охлаждения исследуемого образца вещества;
- в исследуемое вещество вводится чувствительный термодатчик.

В ходе эксперимента использовали возможность ИК МГТ синхронно регистрировать изменения давления, объема и температуры при постоянной массе исследуемого образца вещества. В данном эксперименте ИК МГТ применялся в том варианте сборки, который имеет следующие параметры:

- управляемое изменение давления в диапазоне 0,1-100 МПа;
- максимальный объем образца 20 см^3 с возможностью управляемого изменения объема в диапазоне $2,5 \text{ см}^3$.
- плавный нагрев (остывание) образца в диапазоне температур (от +15 до +90)°С.

Из трех вышеуказанных PVT параметров управляемыми в данном случае были два: давление P и объем V . Управление данными параметрами велось в трех режимах:

- сканирование плавного изменения давления от атмосферного до заданного и обратно с постоянной заданной скоростью;
- в изобарном режиме поддерживалось постоянным наперед заданное давление;
- в изохорном режиме поддерживался постоянным объем. Результаты исследований приведены на рисунках ниже (рис. 2-8).



**Рисунок 2. Зависимость объема олеиновой кислоты от давления (1).
Зависимость температуры от давления олеиновой кислоты (2)**

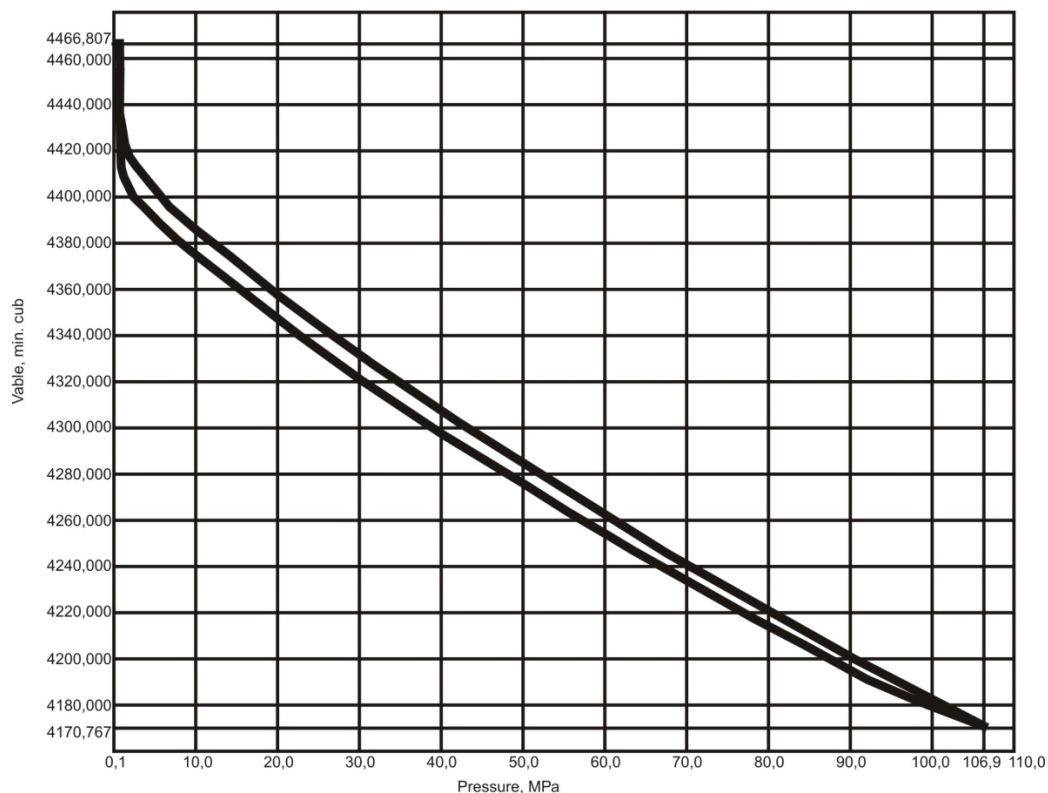


Рисунок 3. Зависимость объема моторного масла 5W-50 от давления

Байджанов Д.О., Бюнау Е.К., Малышев О.А. Особенности подбора химических модификаторов для экструзионной технологии бетонов

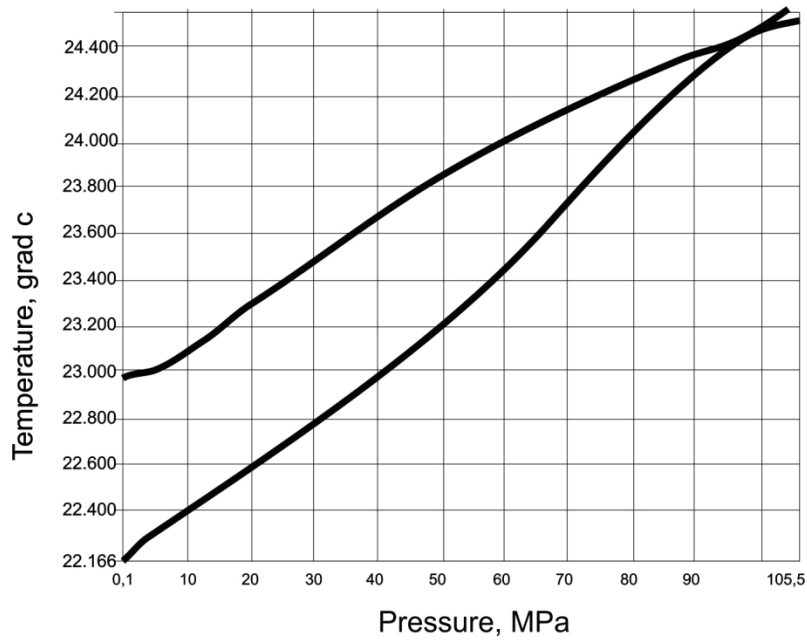


Рисунок 4. Зависимость температуры моторного масла 5W-50 от давления

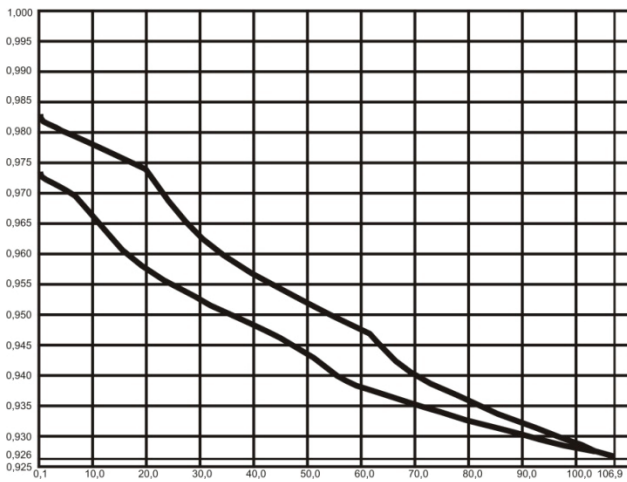


Рисунок 5. Зависимость объема нонадекана «Ч» C19H40 от давления

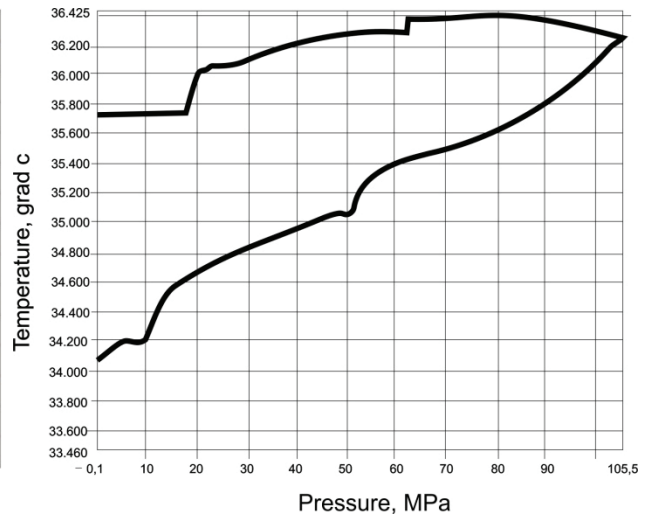


Рисунок 6. Зависимость температуры нонадекана «Ч» C19H40 от давления

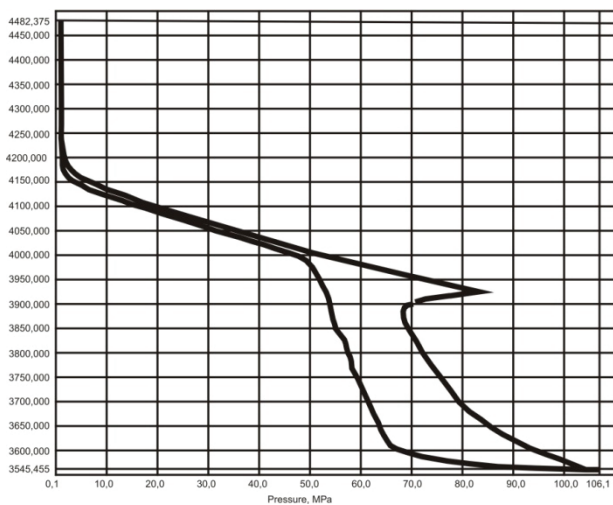


Рисунок 7. Зависимость объема бензола от давления

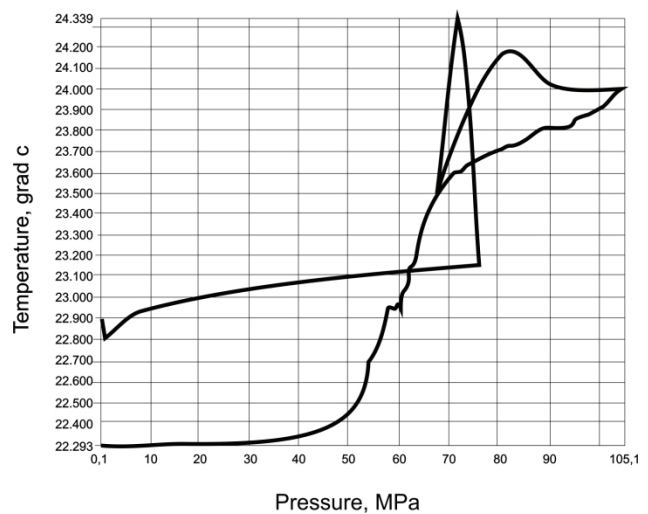


Рисунок 8. Зависимость температуры бензола от давления

Результаты проведенных исследований показали, что некоторые вещества, такие как наонадекан (парафин) и бензол, при объемном сжатии имеют фазовый переход из жидкого агрегатного состояния в твердое. Причем, судя по анализу зависимости температуры от объема этих веществ, которая констатирует скачок температуры, мы имеем дело с фазовыми переходами первого рода. Отметим, что к фазовым переходам первого рода относятся изменения агрегатного состояния вещества (кипение, плавление, возгонка и обратные им процессы). Они сопровождаются теплотой фазового перехода, при этом удельные термодинамические потенциалы фаз остаются постоянными. Резкое изменение температуры объясняется тем, что удельный объем и энтропия меняются скачком, что мы и наблюдаем у исследованных веществ. В данном случае бензол приведен в качестве эталонного, известного вещества, имеющего фазовый переход первого рода.

Переходы первого рода описываются уравнением Клайперона-Клаузиуса:

$$dp / dT = q / T(v_1 - v_2), \quad (1)$$

где P – давление;

T – температура;

q – тепло;

V_1 – объем жидкой фазы;

V_2 – объем твердой фазы.

С микроскопической точки зрения при структурных фазовых переходах первого рода атомы вещества перемещаются на большие расстояния порядка размеров постоянной решетки. При этом изменение симметрии решетки происходит скачком.

Ввиду важности наличия фазового перехода первого рода для экструзионной технологии формования бетонных изделий можно утверждать, что вещества, для которых характерны аналогичные структурные изменения в исследуемом диапазоне PVT параметров, не пригодны для модифицирования бетонной смеси по данной технологии. В других PVT параметрах они могут быть применены, с учетом достигаемых эффектов, но для экструзионной технологии это не имеет смысла.

Характеризуя это явление с точки зрения реологии, мы имеем вместо ожидаемого пластифицирующего эффекта его отсутствие, так как в данных условиях экструзионного формования (от 25 до 45 МПа) перечисленные вещества начинают обладать свойствами, присущими кристаллическим веществам, т.е. превращаться в балласт (с точки зрения химического модификатора) или просто микронаполнитель.

Таким образом, из результатов исследований установлено, что для экструзионной технологии формования бетона в качестве гидрофобизирующего компонента добавки пригодна олеиновая кислота. Применение моторного масла 5W-50, в силу наличия у него канцерогенных свойств, становится неприемлемым.

Анализ результатов проведенных исследований позволил сформулировать следующие предположения:

- при определении пригодности химических модификаторов бетона необходимо знать их токсикологические характеристики и термобарические характеристики для конкретных условий работы;
- для экструзионной технологии формования бетона могут быть пригодны только химические модификаторы, у которых отсутствуют фазовые переходы первого рода.

В дополнение к изложенному отметим, что при проведении исследований наонадекана «Ч» $C_{19}H_{40}$ было обнаружено наличие двух фазовых переходов, что подтвердило наличие в нем еще одного вещества, установленного на основании известных табличных данных [19], такого как гептадекан $C_{17}H_{36}$. Это подтверждает эффективность разработанного измерительного комплекса Микро-Гео-Тест и методики проведенных исследований.

Выводы

В данной статье приводятся экспериментальные данные по оценке пригодности химических добавок, основанных на индивидуальных свойствах компонентов, которые входят в состав химических модификаторов, применяемых для экструзионной технологии формования бетонных изделий. По результатам исследований установлено, что в качестве гидрофобизирующих компонентов в составе химических добавок могут использоваться только те вещества, у которых в диапазоне физических параметров технологии экструзионного формования бетонных смесей не отмечается явление фазового перехода первого рода. Кроме того, в составе рекомендуемых модификаторов реагенты, которые обладают канцерогенными свойствами, являются неприемлемыми.

Литература

1. Байджанов Д. О. Экструзионная технология железобетона / КарГТУ. Караганда, 2001. 165 с.
2. Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузев Е. А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
3. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.
4. Орендлихер Л. П. Использование кремнийорганической смолы в строительных материалах // Материалы совещания «Эффективности применения кремнийорганических продуктов в строительстве». М., 1977. С. 25-26.
5. Ласская Е. А., Воронков М. Г. Кремнийорганические водоотталкивающие покрытия. Киев: Будівельник, 1968. 91 с.
6. Хигерович М. И. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. М.: Промстойиздат, 1957. 203 с.
7. Хигерович М. И., Набоков А. Б. Влияние некоторых адсорбирующих добавок на структуру и свойства цементных систем // Труды X конференций силикатной промышленности. Будапешт, 1970. С. 102-105.
8. Хигерович М. И., Байер В. Е. Улучшение свойств бетона органическими поверхностно-активными добавками // Обзорная информация ВНИИЭСМ. М., 1975. С. 46.
9. Хигерович М. И., Байер В. Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М., 1979. 124 с.
10. Иванов Ф. И., Москвин В. М., Батраков В. Г. и др. Добавки для бетонных смесей-суперпластификаторов С-3 // Бетон и железобетон. 1979. № 10. С. 20.
11. Иванов Ф. М., Батраков В. Г., Лагойда А. В. Основные направления применения химических добавок к бетону // Бетон и железобетон. 1985. № 4. С. 17-18.
12. Баженов Ю. М. Технология бетона: учебное пособие для вузов. М., 2002. 253 с.
13. Патент №2431129, Российская Федерация. Способ определения механических свойств монолитных образцов / Пятахин М.В., Бюнау Е.К., опублик. 10.10.2011 г.
14. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 708 с.
15. Вовк А. И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности // Мир строительства и недвижимости. 2011. №4. С. 1-3.
16. Вовк А. И. Добавка на основе сополимеров нафталинсульфокислоты: теория и практика использования // Технология бетонов. 2010. №11-12. С. 6-8.
17. Изотов В. С., Соколов Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006. 244 с.
18. Чан Минь Дык, Сахаров Г. П. Экструзионный мелкозернистый бетон // Известия вузов. Строительство. 2008. № 2. С. 24-26.
19. Сахаров Г. П., Чан Минь Дык. Экструдированный мелкозернистый бетон // Технологии бетонов. 2009. № 2. С. 24-25.

**Байджанов Джумагельды Омарович, г. Караганда, Казахстан*

Тел. раб.: 8(7212) 56-95-06; эл. почта: BDO3@yandex.ru

© Байджанов Д.О., Бюнау Е.К., Малышев О.А., 2012

doi: 10.5862/MCE.34.8

Particularities of chemical modifiers selection for fabricating concrete articles by extrusion technology

D.O. Baydzhанov,*Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan;***E.K. Byunau,***Open Joint Stock Company Gazprom, Moscow, Russia;***O.A. Malyshev,***Strimer-Tsentr, Moscow, Russia**8(7212) 56-95-06; e-mail: BDO3@yandex.ru*

Key words

modifiers; extrusion methods; superplasticizers; phase transition; measuring complex the Mikro-geo-test; hydrophobisator

Abstract

The purpose of the present work is developing the requirements for the chemical modifiers defining their suitability in extrusion technology for formation of articles from concrete and reinforced concrete.

Experiment has been made by use of possibility of IK MGT to register synchronously the changes of pressure, volume and temperature at constant weight of the research sample.

The research has shown that some substances such as paraffin and benzene at volume compression have phase transition from a liquid condition to the firm one. Taking into account the importance of phase transition of the first sort for the extrusion technology of concrete articles formation it is possible to confirm that substances which have the similar structural changes in testing range PVT parameters are not suitable for modifying of a concrete mix according to the given technology.

Thus, according to the results of researches it is established that the olein acid is suitable for the extrusion technology of concrete formation. Use of engine oil 5W-50 is not effective because of its carcinogenic properties.

References

1. Baydzhанov D.O. *Ekstruzionnaya tekhnologiya zhelezobetona* [Extrusion technology of reinforced concrete]. Karaganda: KSTU, 2001. 165 p. (rus)
2. Moskvин V.M., Ivanov F.M., Alekseyev S.N., Guzeyev Ye.A. *Korroziya betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity*. [Corrosion of concrete and reinforced concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1980. 350 p. (rus)
3. Batrakov V.G. *Modifitsirovannyye betony* [Modified concretes]. Moscow: Stroyizdat, 1990. 400 p. (rus)
4. Orentlikher L.P. *Materialy soveshchaniya: Effektivnosti primeneniya kremniyorganicheskikh produktov v stroitelstve* [Meeting materials: effectiveness of using silicone products in engineering]. Moscow, 1977. Pp. 25-26. (rus)
5. Lasskaya Ye.A., Voronkov M.G., *Kremniyorganicheskiye vodoottalkivayushchiye pokrytiya* [Organosilicic water-repellent coating]. Kiyev, 1968. 91 p. (rus)
6. Khigerovich M. I. *Gidrofobnyy tsement i gidrofobno-plastifitsiruyushchiye dobavki* [Waterproof cement and waterproof-plasticizing additives]. Moscow, 1957. 203 p. (rus)
7. Khigerovich M.I., Nabokov A.B. *Vliyaniye nekotorykh adsorbiruyushchikh dobavok na strukturu i svoystva tsementnykh sistem Trudy X konferentsiy silikatnoy promyshlennosti* [Influence of several adsorbing additives on structure and properties cement systems. Proceedings of X conference on silicate industry]. Budapest, 1970. Pp.102-105 (rus)
8. Khigerovich M.I., Bayer V.E. *Uluchsheniye svoystv betona organicheskimi poverkhnostno-aktivnymi dobavkami Obzornaya informatsiya VNIIESM* [Waterproof-plasticizing additives for cements, solutions and concrete] Moscow, 1979. 124 p. (rus)
9. Khigerovich M.I., Bayer V.E. *Gidrofobno-plastifitsiruyushchiye dobavki dlya tsementov, rastvorov i betonov* [Waterproof-plasticizing additives for cements, solutions and concrete]. Moscow, 1979. 124 p. (rus)

Baydzhанov D.O., Byunau E.K., Malyshev O.A. Particularities of chemical modifiers selection for fabricating concrete articles by extrusion technology

10. Ivanov F.M., Moskvina V. M., Batracov V.G. et al. *Concrete and reinforced concrete*. 1979. No. 10. Pp. 20.
11. Ivanov F.M., Batrakov V.G., Lagoyda A.V. *Beton i zhelezobeton*. 1985. No. 4. Pp. 17-18. (rus)
12. Bazhenov U.M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow, 1987. Pp.54-150 (rus)
13. Pyatakhin M.V., Byunau Ye.K Patent No. 2431129, Russian Federation. *Sposob opredeleniya mekhanicheskikh svoystv monolitnykh obraztsov* [Method of determining the mechanical properties of monolithic specimens]. Published 10.10.2011. (rus)
14. Vargaftik N. B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey* [Heat-transfer properties of gases and liquids: handbook]. Moscow: Nauka, 1972. 708 p. (rus)
15. Vovk A.I. *Mir stroitelstva i nedvizhimosti*. 2011. No. 4. Pp. 1-3. (rus)
16. Vovk A.I. *Tekhnologii betonov*. 2010. No. 11-12. Pp. 6-8. (rus)
17. Izotov V.S., Sokolov Yu.A. *Khimicheskiye dobavki dlya modifikatsii betona* [Chemical additives to modify concrete]. Moscow, 2006. 244 p. (rus)
18. Chan Min Dyk, Sakharov G.P. *Izvestia vuzov. Stroitelstvo*. 2008. No.2. Pp. 24-26. (rus)
19. Sakharov G.P., Chan Min Dyk. *Tekhnologii betonov*. 2009. No. 2. Pp. 24-25. (rus)

Full text of this article in Russian: pp. 54-60