



УДК 691.32

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ЭФЕКТИВНІСТЬ ПОЛІКАРБОКСИЛАТНИХ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРІВ В ЗОЛОВМІСНИХ БЕТОНАХ

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ В ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ БЕТОНАХ

EFFICIENCY OF POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZERS IN ASH-CONTAINING CONCRETE

Дворкін Л.Й., д.т.н., проф., Марчук В.В., к.т.н., ст. викладач, Тунчик А.О., студент, (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне) Гадайчук Д.Р. аспірант, (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ)

Дворкин Л.И., д.т.н., проф., Марчук В.В., к.т.н., ст. преподаватель, Тунчик А.А., студент, (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), Гадайчук Д.Р. аспирант, (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Dvorkin L.J., doctor of technical sciences, professor., Marchuk V.V., candidate of technical sciences, Senior Lecturer, Tunchyk A.O., student, (National University of Water Management and Nature Resources, Rivne), Hadaichuk D. R., PhD student, (Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv)

В статті розглянута можливість суттєвого покращення будівельно-технічних властивостей золовмісних бетонів з використанням полікарбоксилатних суперпластифікаторів. Досліджено комплекс технологічних аспектів пов'язаних з отриманням високотехнологічних бетонів High Performance Concrete (НРС), та отримано комплекс експериментально-статистичних моделей, які дозволять оцінити кількісний вплив основних технологічних факторів на їх властивості.

В статье рассмотрена возможность существенного улучшения строительно-технических свойств золосодержащих бетонов с использованием поликарбоксилатных суперпластификаторов. Исследован комплекс технологических аспектов связанных с получением высокотехнологичных бетонов High Performance Concrete (НРС), и получено комплекс экспериментально-статистических моделей, которые позволят оценить количественное влияние основных технологических факторов на их свойства.

In this article the possibility of significant improvement of the construction and technical properties of fly-ash-containing concrete by using polycarboxylate superplasticizers was investigated. The complex of technological aspects related to the production of High-Performance Concrete had been investigated, and a complex of experimental-statistical models has been obtained that will allow estimating the quantitative influence of the main technological factors on their properties. Fly-ash-containing concrete with polycarboxylate superplasticizers admixtures allow to obtain self-compacting concrete with compressive strength at 28 days of 65...92 MPa. Such concrete is characterized by intense strength gain at early age of hardening and comply with the requirements for High Performance Concrete. Strength of concrete at the one-day age reaches no less than 35% and at the three-day age - 50% of the designed strength. In the case of $W/C < 0.3$, the increase of the fly ash amount from 30 % to 40 % by cement weight does not result in significant decrease of the concrete compressive strength

Ключові слова:

Високотехнологічні бетони, полікарбоксилати, суперпластифікатор, зола-винос.

Высокотехнологические бетоны, поликарбоксилаты, суперпластификатор зола-унос.

High performance concrete, fly ash, polycarboxylates, superplasticizer.

Вступ. На сучасному етапі розвитку будівництва в Україні актуальним є впровадження енергозберігаючих технологій при забезпеченні високої якості будівельних матеріалів і конструкцій. Найбільшого поширення в будівництві знайшли конструкції на основі портландцементу, найбільш енергоємним компонентом якого є цементний клінкер, тому доцільним є розвиток технологій, що передбачають суттєве зниження питомих витрат клінкеру при збереженні або підвищенні якісних показників бетонів. Одним з таких напрямків є широке застосування у будівельній практиці композиційних цементів, в складі яких значна частина клінкеру замінена активними мінеральними добавками техногенного походження, зокрема доменним гранульованим шлаком та золою-виносу і використанням сучасних суперпластифікаторів на полікарбоксилатній основі.

Стан питання та задачі дослідження. Міцність бетону в 100 МПа була подолана на початку 80-х років минулого сторіччя, коли у виробництво активно впроваджувались ефективні суперпластифікатори на нафталіновій основі та цементи з активністю 50 МПа і більше. Для отримання високоміцних бетонів застосовують цементи підвищеної активності, що отримані без мінеральних добавок або з їх мінімальною кількістю. Це звужувало сферу їх застосування у виробництві як монолітних високоміцних та збірних конструкцій. Розробка ефективних суперпластифікаторів

останнього покоління дозволила отримати надтекучі цементно-мінеральні дисперсні системи та бетонні суміші, що характеризуються високими фізико-механічними показниками. Саме тому революційний характер у розвитку бетонознавства мала концепція високоефективних чи високотехнологічних бетонів - High Performance Concrete (HPC). Такі бетони принципово відрізняються від високоміцних як за своїм складом, так і за будівельно-технічними властивостями. Вони характеризуються міцністю на стиск в дві доби твердіння 30-50 МПа, в 28 діб - від 60 до 150 МПа, водонепроникністю W12 і вище, водопоглинанням не більше 1-2% мас., стираністю не більше 0,3 - 0,4 г/см² і морозостійкістю F600 і вище, а також повинні забезпечувати термін служби конструкцій не менше 200 років [1-4].

Суперпластифікатори нафталін- та меламін-формальдегідного типу володіють високою адсорбційною здатністю, яка до того ж практично не залежить від мінералогічного складу цементу і сприяє високій пластифікуючій здатності цих добавок. Завдяки високій пластифікуючій здатності, а також низькій вартості СП такого типу знайшли широке розповсюдження в технології бетонів. Однак застосування суперпластифікаторів нафталін-формальдегідного типу пов'язане з рядом негативних моментів. Вони потребують підвищених дозувань, бетонні суміші з використанням таких СП швидко втрачають рухомість, рання міцність бетону на їх основі може знижуватись. Для таких суперпластифікаторів характерне недостатньо контрольоване повітровтягування, яке в деяких випадках може забезпечити підвищення морозостійкості, зменшуючи міцність. Тому перспективним є застосування при виробництві сучасних бетонів суперпластифікаторів нового покоління - полікарбоксилатних, в механізмі дії яких переважає не електростатичний, а стеричний ефект (зменшення тертя між частинками). Основними позитивними якостями таких добавок є високий водоредукуючий ефект (30 % і вище), здатність проявляти пластифікуючий ефект при низьких і наднизьких водоцементних відношеннях і низькі робочі дозування (0,2...0,4%). Для полікарбоксилатів характерне підвищене повітровтягування (5 % і більше), яке можна регулювати введенням піногасників або повітровидаляючих добавок.

Ряд авторів [5, 6], відзначає, що недоліком нових суперпластифікаторів є те, що ефективність їх розріджуючої дії залежить від вмісту С₃А в цементі, а також від природи сульфату кальцію - чим вища алюмінатність цементу, тим більшою мірою початкова рухомість бетонних сумішей залежить від швидкості розчинення сульфату кальцію. Однак для золівмісних бетонів цей недолік менш помітний, оскільки знижується вміст клінкеру, зокрема і вміст С₃А. В свою чергу введення золи згідно даних [7...9] суттєво не зменшує міцність, але дозволяє економити цемент.

Мета роботи, результати якої наведені в даній статті полягала у вивченні ефективності введення суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу в бетони, які включають значну кількість зольного наповнювача. При

застосуванні найбільш поширених у будівництві цементів загальнобудівельного призначення, що містять в якості активної мінеральної добавки доменний гранульований шлак.

Матеріали та методи досліджень. Вихідними матеріалами при проведенні досліджень були: портландцемент ПЦ-П/А-Ш-500, виробництва “Волинь-цемент” філія ПАТ "ДЦУ", мінералогічний склад клінкеру наступний: $C_3S - 57,1\%$, $C_2S - 21,27\%$, $C_3A - 6,87\%$, $C_4AF - 12,19\%$; зола-виносу Бурштинської ТЕС; кварцовий пісок Славутського кар'єру (Хмельницька обл.) з $M_{кр} = 1,95$; вміст пилюватих і глинистих часток, $0,8\%$; гранітний щебінь фракції 5-20 мм Вирівського кар'єру Рівненської області; суперпластифікатор полікарбоксилатного (ПК) типу Sika ViscoCrete 225. Хімічний склад вихідних матеріалів наведений в табл. 1. В'язуче отримували змішуванням портландцементу разом з золою виносу у кількості 38% . Для отримання питомої поверхні в'язучого понад $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ здійснювали спільний помел у лабораторному кульовому млині. З урахуванням речовинного складу портландцементу склад отриманого в'язучого був наступний: клінкер – 50% , шлак – 12% , зола-виносу – 38% .

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

	Вміст оксидів, %								в.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	CaO _B	
клінкер	22,47	5,26	4,07	66,18	0,62	0,29	0,36	0,32	-
зола	84,5 (разом)			2,1	2,0	1,2	2,3	2,5	5,1

Експериментальні дослідження виконано із застосуванням математичного планування експериментів. Був реалізований трирівневий трьохфакторний план B_3 близький до D-оптимального, умови планування якого наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Умови планування експериментів

Фактори		Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
В/Ц	X_1	0,25	0,3	0,35	0,05
Вміст добавки СП, %	X_2	0,4	0,7	1	0,3
Питома поверхня цементу, $S_{пит}, \text{ м}^2/\text{кг}$	X_3	350	450	550	100

У ході досліджень у кожній точці плану для оцінки впливу факторів на міцність золовмісних бетонів з використанням суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу виготовляли стандартні зразки-куби ($10 \times 10 \text{ см}$), що тверділи у нормальних умовах. Визначали міцність зразків-кубів при стиску у віці 1, 7 і 28 діб та міцність на розтяг при розколюванні у одно та 28-и добовому віці. Матриця планування та отримані експериментальні результати представлені в табл. 3. Характерною особливістю під час

проведення експериментів була зміна рухомості бетонних сумішей в широкому діапазоні від малорухомих до литих та самоущільнювальних.

Аналіз експериментальних досліджень. Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані квадратичні математичні моделі міцності у вигляді поліноміальних рівнянь регресії (1...3), що наведені нижче.

Таблиця 3

Матриця планування та експериментальні значення міцнісних показників золівмісних бетонів з використанням СП полікарбоксилатного типу

Натуральні значення факторів			ОК, см	Міцність при стиску, у віці, діб, $f_{c,m}$, МПа		Міцність на розтяг, при розколюванні, у віці, $f_{c,m}$, МПа	
В/Ц	СП%	$S_{плнт}$, м ² /кг		1 доба	28 діб	1 доба	28 діб
0,35	1	350	28	21,2	58,4	2,65	4,11
0,35	1	550	27	35,6	74,2	3,53	4,82
0,35	0,4	350	7	22,0	59,2	2,93	4,15
0,35	0,4	550	9	34,7	74,6	3,47	4,84
0,25	1	350	22	25,0	67,3	2,94	4,52
0,25	1	550	24	41,5	90,0	3,91	5,49
0,25	0,4	350	0	26,4	67,6	3,25	4,53
0,25	0,4	550	2	42,9	91,0	3,99	5,53
0,35	0,7	450	20	36,7	75,1	3,60	4,86
0,25	0,7	450	16	37,4	86,4	3,65	5,34
0,30	1	450	24	34,2	75,5	3,44	4,88
0,30	0,4	450	4	29,9	75,9	3,14	4,90
0,30	0,7	350	16	34,5	67,0	3,45	4,51
0,30	0,7	550	19	37,4	85,3	3,65	5,30
0,30	0,7	450	18	37,2	80,2	3,63	5,08
0,30	0,7	450	17	36,3	79,3	3,57	5,04
0,30	0,7	450	17	35,6	80,1	3,53	5,08

Статистичні моделі міцності золівмісних бетонів з використанням суперпластифікатора полікарбоксилатного типу

$$f_{c,cube}^1 = 36,72 - 2,31 \cdot x_1 + 1,68 \cdot x_2 + 6,3 \cdot x_3 + 0,36 \cdot x_1 x_2 + 0,72 \cdot x_1 x_3 - 0,21 \cdot x_2 x_3 + 0,21 \cdot x_1^2 - 4,8 \cdot x_2^2 - 0,91 \cdot x_3^2 \quad (1)$$

$$f_{c,cube}^{28} = 80,1 - 6,09 \cdot x_1 - 0,3 \cdot x_2 + 9,57 \cdot x_3 + 0,01 \cdot x_1 x_2 + 1,86 \cdot x_1 x_3 + 0,38 \cdot x_2 x_3 - 2,5 \cdot x_1^2 - 4,28 \cdot x_2^2 - 3,78 \cdot x_3^2 \quad (2)$$

$$f_{c,m}^{28} = 5,08 - 0,262 \cdot x_1 - 0,013 \cdot x_2 + 0,415 \cdot x_3 + 0,069 \cdot x_1 x_3 + 0,001 \cdot x_2 x_3 + 0,027 \cdot x_1^2 - 0,185 \cdot x_2^2 - 0,172 \cdot x_3^2 \quad (3)$$

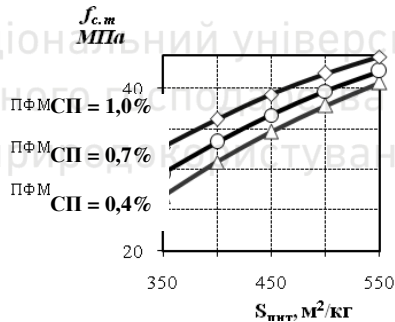
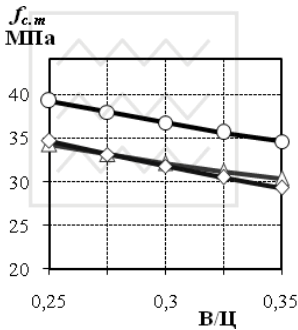


При аналізі математичних моделей (1...3), прослідковується суттєва взаємодія факторів В/Ц та $S_{\text{пит}}$ впливу на міцність як ранню так і марочну, при цьому інші взаємодії чинять незначний вплив. Вміст СП має більш суттєвий вплив при низьких значеннях В/Ц та підвищеній дисперсності в'язучого.

Проведені дослідження свідчать про те, що для отримання литих та самоущільнювальних золівмісних бетонних сумішей в усьому діапазоні витрат цементу і його дисперсності необхідною умовою є підвищена витрата 0,7...1,0% суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sika VC 225. На рухомість поряд з СП впливає питома поверхня, збільшення якої призводить до зменшення рухомості. Витрата цементу, в свою чергу, не чинить суттєвого впливу на рухомість, що узгоджується з відомим правилом постійності водопотреби бетонних сумішей.

Графічні залежності міцності золівмісних бетонів на стиск у віці 1 та 28 діб, побудовані на основі отриманих моделей, наведені на рис. 1, та на розтяг при розколюванні у віці 28 діб на рис. 2.

а)



б)

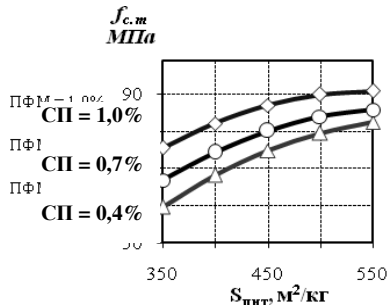
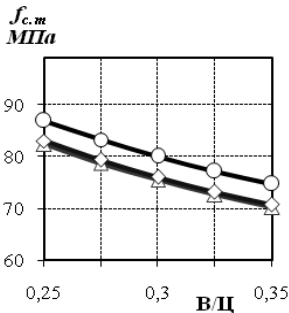


Рис. 1. Залежності міцності бетону при стиску у віці 1 (а) та 28 діб (б)

Аналізуючи отримані дані (табл. 3) та графічні залежності (рис. 1), приходимо до висновку, що міцність при стиску досліджуваних бетонів у віці 1 діб лежить в межах 20...43 МПа, у віці 28 діб – 59...92 МПа, при витраті

в'язучого 500 кг/м^3 , (вміст цементного клінкеру – 250 кг/м^3 бетоної суміші). Збільшення питомої поверхні з 350 до $550 \text{ м}^2/\text{кг}$ призводить до закономірного збільшення міцності на $35\text{--}50\%$ в усі терміни твердіння. Однак у віці 1 доби бетони на більш тонкодисперсному цементі ($S_{\text{пнт}} = 450\text{--}550 \text{ м}^2/\text{кг}$) мають вищу міцність на $40\text{--}50\%$ у порівнянні з $S_{\text{пнт}} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$, у більш пізньому віці вплив дисперсності згладжується. В/Ц має також суттєвий вплив на міцність як ранню, так і марочну. Збільшення якого з $0,25$ до $0,35$ супроводжує спад міцності на $10\text{--}20 \text{ МПа}$.

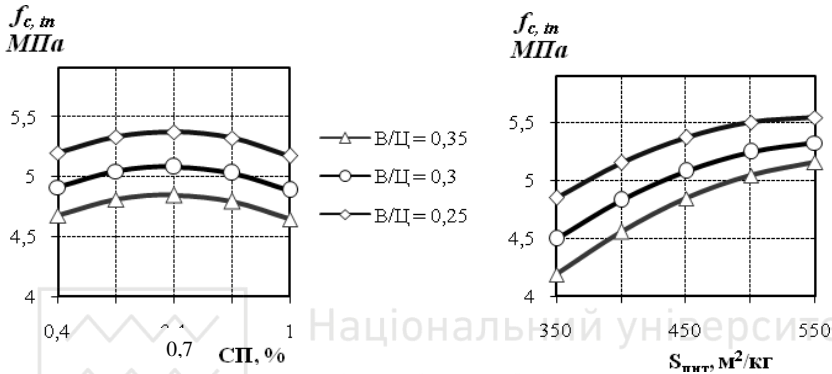


Рис. 2 Залежності міцності бетону на розтяг при розколюванні у віці 28 діб

Згідно даних (табл. 3) та графічних залежностей (рис. 2) міцність досліджуваних бетонів на розтяг при розколюванні у віці 28 діб становить $4,11\text{--}5,49 \text{ МПа}$, при цьому вплив факторів по їх значимості є подібним до впливу на міцність при стиску.

Таким чином аналізуючи графічні залежності (рис. 1, 2) можна виділити область, міцність в якій відповідає кількісним значенням, що висуваються до високотехнологічних бетонів та встановити оптимальні параметри їх складу. Підвищена дисперсність цементів $S_{\text{пнт}} = 450\text{--}550 \text{ м}^2/\text{кг}$ дозволяє отримати бетони з міцністю при стиску у віці 28 діб понад 75 МПа .

Висновки. Виконані дослідження показали, що при застосування добавок полікарбоксилатів введення золи в бетони типу High Performance Concrete в кількості 38% дозволяє в значній мірі зменшувати клінкерну складову цементу при цьому не знижуючи суттєво міцнісні показники в діапазоні зміни рухомості від S1 до S5, а також отримувати литі і самоущільнювальні бетонні суміші.

1. Aitcin P.-C. High-Performance Concrete, / P.-C. Aitcin // Modern Concrete Technology, E & FN Spon, London, 1998, 591 pages.

2. ACI Committee 211, Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash, ACI 211.4-93, reapproved 1998, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1998, 13 pages.

3. Рунова Р.Ф. Концепция разработки высокопрочных бетонов на основе отечественной минеральной базы / Р.Ф. Рунова, И.И. Руденко, В.В. Троян //

4. Баженов Ю.М Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М.Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников // – М.: Изд-во АСВ, 2006 – 368с. 5. Yamada K. Working mechanism of poly-beta-naphthalene sul-fonate and polycarboxylate superplasticizers types from point of cement paste characteristics. /K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanahara // ACI SP-145. P. 367-382.

6. Yamada K. Combined effect of cement characteristics on the performance of superplasticizers. An investigation in real cement plants. / K. Yamada, C-B. Kim, K. Ichitsubo, M. Ichikawa // Proceedings of 8-th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Suppl. volume. P. 159-174.

7. Дворкін Л.Й. Високоміцні бетони на цементах низької водопотреби з використанням пиловидних відходів промисловості./ Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.В. Гарніцький та інш. // Науково-технічний збірник "Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка", Вип.43, Київ, с.73-81, 2012.

8. Дворкин Л.И. Самоуплотняющиеся цементно-зольные бетоны/ Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, В.В. Марчук // Технологии бетонов. Вип. 4 (93). – Москва 2014. – С. 24-27.

9. Дворкин Л.И. Эффективные цементно-зольные бетоны / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук // - Ровно. - 1998. - 195 с.

1. Aitein P.-C. High-Performance Concrete, / P.-C. Aitein // Modern Concrete Technology, E & FN Spon, London, 1998, 591 pages.

2. ACI Committee 211, Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash, ACI 211.4-93, reapproved 1998, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1998, 13 pages.

3. Runova R.F. Kontseptsiya rozrobotki vysokoprochnykh betonov na osnove otechestvennoy mineralnoy bazy / R.F. Runova. I.I. Rudenko. V.V. Troyan // Mizhvidomchyi naukovo-tekhnichnyi zbirnyk "Budivelni konstruktсии". – К.:NDIBK, 2009. – Вyp. 72. – С. 24–35.

4. Bazhenov Yu.M Modifitsirovannyye vysokokachestvennyye betony / Yu.M.Bazhenov. V.S. Demianova. V.I. Kalashnikov // – М.: Изд-во ASV. 2006 – 368с.

5. Yamada K. Working mechanism of poly-beta-naphthalene sul-fonate and polycarboxylate superplasticizers types from point of cement paste characteristics. /K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanahara // ACI SP-145. P. 367-382.

6. Yamada K. Combined effect of cement characteristics on the performance of superplasticizers. An investigation in real cement plants. / K. Yamada, C-B. Kim, K. Ichitsubo, M. Ichikawa // Proceedings of 8-th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Suppl. volume. P. 159-174.

7. Dvorkin L.I. Vysokomitsni betony na tsementakh nyzkoi vodopotreby z vykorystanniam pylovydnykh vidkhodiv promyslovosti./ L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin, Yu.V. Harnitskyi ta insh. // Naukovo-tekhnichnyi zbirnyk "Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika", Vyp.43, Kyiv, s.73-81, 2012.

8. Dvorkin L.I. Samouplotnyayushchiesya tsementno-zolnyye betony/ L.I. Dvorkin. O.L. Dvorkin. V.V. Marchuk // Tekhnologii betonov. Vip. 4 (93). – Moskva 2014. – С. 24-27.

9. Dvorkin L.I. Effektivnyye tsementno-zolnyye betony / L.I. Dvorkin. O.L. Dvorkin. Yu.A. Korneychuk // - Rovno. - 1998. - 195 s.