



Дворкін Л. Й.



Житковський В. В.



Скрипник М. М.

Дворкін Л. Й., д. т. н., професор,
Житковський В. В., к. т. н, доцент,
Скрипник М. М., аспірант,

Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, м. Рівне, Рівненська область, 33000
тел:+38 (0362)2 21086, e-mail: dvorkin-oleg@mail.ru

КОМПЛЕКСНІ ПЛАСТИФІКУЮЧІ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНУ НА ОСНОВІ ЕФІРІВ ПОЛІКАРБОКСИЛАТУ

У статті наведені дослідження можливості раціонального поєднання суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу з пластифікуючими добавками інших видів і створення ефективних комплексних добавок, що характеризуються високими пластифікуючим та водоредукуючим ефектами. Наведено приклад оптимізації складів комплексних добавок і обґрунтовано розрахункову формулу визначення цементно-водного відношення для бетонів заданої міцності з введенням комплексних добавок.

Ключові слова: дрібнозернистий бетон, комплексні добавки, міцність, суперпластифікатор.

Введення хімічних добавок і перш за все суперпластифікаторів, є одним з найбільш ефективних шляхів регулювання властивостей бетону і зниження витрати цементу [1]. Останнім часом найбільшої популярності набувають вискоєфективні пластифікуючі добавки на основі ефірів полікарбоксилату. Вони відрізняються від відомих пластифікаторів більш високим водоредукуючим ефектом, який дає змогу суттєво підвищити щільність і покращити міцнісні та інші характеристики бетону. Суттєвим недоліком даних пластифікаторів є відносно висока їх вартість. Для зниження вартості і забезпечення поліфункціонального ефекту в технології бетону широко використовують комплексні добавки, які складаються з кількох компонентів, що коригують, доповнюють, а в багатьох випадках посилюють дію кожного з них.

Метою даної роботи було розробити складу комплексних добавок на основі ефірів полікарбоксилату та пластифікаторів інших типів, з врахуванням вмісту в цементі активної мінеральної добавки – доменного гранульованого шлаку та водоцементного відношення.

Дослідження проводились на дрібнозернистому бетоні із застосуванням в якості заповнювача суміші митих гранітних відсівів фракції 0...5 мм з кварцовим піском $M_k = 1,9$ у співвідношенні 1:0,4 (за масою). Для проведення експериментальних досліджень було використано портландцемент ПАТ «Волиньцемент» ПЦ І-500Н, та доменний гранульований шлак. Останній вводився в цемент в заданій кількості при помелі в лабораторному кульовому млині. Як пластифікуючі добавки використовували суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Melflux 2651f (BASF, Німеччина), суперпластифікатор нафталін-сульфонатного типу С-3 (Владимирский ЖБК, РФ) та пластифікатор лігносульфонатного типу ЛСТМ (Камский ЦБК, РФ). Витрату цементу в бетонній суміші підтримували постійну – 500 кг/м³, В/Ц змінювалось в діапазоні 0,35...0,55. Випробування проводились на зразках-кубах 7x7 см.

Робота виконувалась в два етапи: на першому досліджували пластифікуючий ефект окремих добавок і композицій на їх основі, вплив їх на міцність при постійному водовмісті бетонних сумішей та різної тривалості тверднення; на другому визначали водоредукуючий ефект добавок та ефективність

його використання для підвищення міцнісних характеристик бетону.

Дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Для цього були реалізовані алгоритмізовані експерименти за планом «склад-технологія-властивості» [2,3]. У даному плані поєднуються симплекс-планування взаємозалежних факторів суміші компонентів та варіювання незалежних технологічних факторів.

Фактори, що варіювались згідно експериментального плану, на першому етапі:

- V_1 – вміст пластифікатора ЛСТМ (0...0,5%);
- V_2 – вміст суперпластифікатора С-3 (0...0,5%);
- V_3 – вміст суперпластифікатора Melflux (0...0,5%);
- X_1 – вміст шлаку (0...30% від маси цементу);
- X_2 – водо-цементне відношення (0,35...0,55)

Після проведення статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі осадки конуса бетонної суміші та пластифікуючого ефекту впливу добавок, а також міцнісних параметрів бетону у вигляді поліноміальних рівнянь регресії типу:

$$y = A_1V_1 + A_2V_2 + A_3V_3 + A_{12}V_1V_2 + A_{13}V_1V_3 + A_{23}V_2V_3 + (Ab)_{11}V_1V_1 + (Ab)_{12}V_1V_2 + (Ab)_{21}V_2V_1 + (Ab)_{22}V_2V_2 + (Ab)_{32}V_3X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (1)$$

Моделі виду (1) дозволяють виконувати комплекс розрахунків, пов'язаних з прогнозуванням досліджених вихідних параметрів, що характеризують бетонні суміші і бетони при введенні обраних добавок як окремо, так і в різних композиціях.

На другому етапі досліджень бетонні суміші виготовляли при постійній рухомості ($OK = 15...20$ см) на бездобавочному портландцементі з визначенням необхідних значень водоцементного відношення та водоредукуючого ефекту при зміні у широкому діапазоні співвідношень між вибраними добавками. Були реалізовані експерименти за симплекс-решітчастим планом Шеффе «суміш-властивість» [3]. Математичні моделі отримані в результаті даних експериментів мали вигляд:

$$y = A_1V_1 + A_2V_2 + A_3V_3 + A_{12}V_1V_2 + A_{13}V_1V_3 + A_{23}V_2V_3 + A_{123}V_1V_2V_3 \quad (2)$$

Коефіцієнти отриманих математичних моделей виду (1 і 2) наведені в табл.1,2

Таблиця 1.

Коефіцієнти математичних моделей рухомості бетонної суміші (ОК), пластифікуючого (ПЕ) і водоредукуючого (ВРЕ) ефектів добавок

Коефіцієнти	Вихідні параметри			Коефіцієнти	Вихідні параметри	
	ОК, см	ПЕ, %	ВРЕ, %		ОК, см	ПЕ, %
A ₁	11,26	6	15,3	(Ab) ₂₁	-4,64	-22
A ₂	6,87	3	15,2	(Ab) ₂₂	6,12	8
A ₂	16,29	37	31,3	(Ab) ₃₁	-0,53	-6
A ₁₂	-11,99	-46	17,4	(Ab) ₃₂	5,59	5
A ₁₃	10,96	88	37,4	b ₁₂	-1,38	-9
A ₂₃	3,47	0	20	b ₁₁	-0,48	3
A ₁₂₃	-	-	41,8	b ₂₂	3,23	23
(Ab) ₁₁	-0,79	-5	-			
(Ab) ₁₂	7,25	9	-			

Таблиця 2.

Коефіцієнти математичних моделей міцнісних параметрів бетону

Коефіцієнти	Вихідні параметри				Коефіцієнти	Вихідні параметри			
	Міцність на стиск (fcm), МПа у віці					Міцність на стиск (fcm), МПа у віці			
	12 год	1 доба	7 діб	28 діб		12 год	1 доба	7 діб	28 діб
A ₁	1,79	3,6/ 9,4*	27,9/ 30,7	34/ 39,6	(Ab) ₂₁	-0,41	-0,12	-1,88	-3,41
A ₂	6,74	13,5/ 18,9	23,7/ 43,1	35,4/ 46,7	(Ab) ₂₂	-0,90	-4,36	-1,44	-2,80
A ₂	6,85	13,7/ 18,6	40,5/ 54,3	46,8/ 61,9	(Ab) ₃₁	-0,10	-1,18	1,72	-5,22
A ₁₂	3,28	6,6/ -4,8	-23,4/ 15,1	49,6/ -5,8	(Ab) ₃₂	-0,90	-3,33	-2,55	-1,00
A ₁₃	2,47	4,9/ 16,3	-9,4/ -42,2	33,1/ -6,1	b ₁₂	-0,30	-0,04	-0,05	10,64
A ₂₃	-2,42	-4,9/ 2,9	0,01/ 41,9	22,7/ 43,9	b ₁₁	0,18	0,67	1,51	0,43
A ₁₂₃	-	-/ -4	-/ 106,4	-/ 176,6	b ₂₂	0,14	0,30	0,71	-3,41
(Ab) ₁₁	-0,55	-1,09	-5,73	2,46					
(Ab) ₁₂	0,00	0,00	-1,08	-4,83					

*над ризикою коефіцієнти математичних моделей міцності бетону без врахування водоредукуючого ефекту, під ризикою – з врахуванням водоредукуючого ефекту

При варіюванні обраних факторів в заданих межах осадка конуса бетонних сумішей змінювалась від 4 до 26 см. На рухомість найбільший вплив створювали вміст добавок та В/Ц. Ефективність комплексного впливу факторів на рухомість суміші оцінювали за величиною пластифікуючого ефекту, який визначався за формулою:

$$PE_{\square} = \frac{OK - OK_0}{OK_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де ОК – осадка конуса при додаванні пластифікуючої добавки; ОК₀ – осадка конуса контрольного складу.

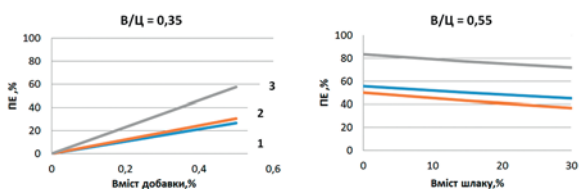


Рис. 1. Вплив одинарних добавок на пластифікуючий ефект (ПЕ), %. 1 – добавка ЛСТМ; 2 – С-3; 3 – Melflux

Пластифікуючий ефект досліджених добавок різного складу при максимальному їх вмісті 0,5% від маси цементу знаходився в межах від 22% до 82%. Як слідує з математичних моделей ПЕ (табл. 1) найбільший пластифікуючий ефект здійснює суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Melflux (при вмісті шлаку в цементі 0%, ПЕ змінюється в межах від

50% до 82% для бетонних сумішей з В/Ц = 0,35 і В/Ц = 0,55; при вмісті в цементі шлаку 30% – від 38% до 72% при з В/Ц = 0,35 і В/Ц = 0,55 відповідно). Пластифікатор ЛСТМ і суперпластифікатор С-3 показали дещо нижчі значення пластифікуючого ефекту (рис.1). Збільшення пластифікуючого ефекту добавок всіх видів характерно при збільшенні В/Ц.

Введення меленого доменного шлаку викликає певне зниження пластифікуючого ефекту досліджуваних добавок. Це більш помітно при високих значеннях В/Ц (15...30%) (рис. 1б), при низьких В/Ц вплив шлаку на пластифікуючий ефект добавки незначний (до 15%).

При оцінці спільного впливу добавок різного типу максимальний пластифікуючий ефект спостерігався при поєднанні пластифікатора ЛСТМ з суперпластифікатором Melflux в однакових співвідношеннях (рис. 2а). В даному випадку ПЕ знаходився в межах 52-82%, що наближається до ефекту отриманому при індивідуальному введенні добавки Melflux. Комплексна добавка Melflux і С-3 призводить до зниження ПЕ до 35-68%. Найнижче значення пластифікуючого ефекту отримали при поєднанні пластифікатора ЛСТМ і суперпластифікатора С-3.

Поєднання трьох досліджуваних добавок в однакових пропорціях дозволяє отримати ПЕ при В/Ц = 0,55 60-63%, при В/Ц = 0,55 – 29-31%. Аналіз спільного впливу добавок за потрібною діаграмою дозволив встановити область співвідношень, що забезпечують максимальний пластифікуючий ефект (рис. 2б):

при $V/C = 0,35$: Melflux – 68...73%, C-3 – 8...12%, ЛСТМ – 18...23% (PE = 37...45%);

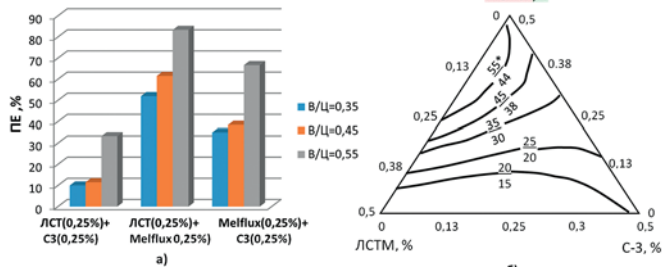


Рис. 2. Вплив комплексних добавок на PE, %

* Над ризикою значення PE при $V/C = 0,55$, під ризикою значення PE при $V/C = 0,35$

при $V/C = 0,55$: Melflux – 48...53%, C-3 – 8...15%, ЛСТМ – 35...42% (PE = 55...65%).

Результати досліджень свідчать про те, що бетони з добавками C-3 і Melflux, збільшуючи суттєво рухомість, позитивно також впливають і на міцність навіть за умови незмінних значень V/C (рис.3). Суттєво знижується рання (12 годинна і 1 доба) міцність бетонів без врахування водоредукуючого ефекту при введенні добавки ЛСТМ. Негативний вплив добавки ЛСТМ практично не відчувається у віці 7 днів, а у віці 28 днів спостерігається деякий позитивний ефект. Негативний ефект добавки ЛСТМ в ранньому віці нівелюється поєднанням даного пластифікатора з суперпластифікатором C-3 у складі комплексних добавок (рис.3). Менш ефективні композиції ЛСТМ і Melflux.

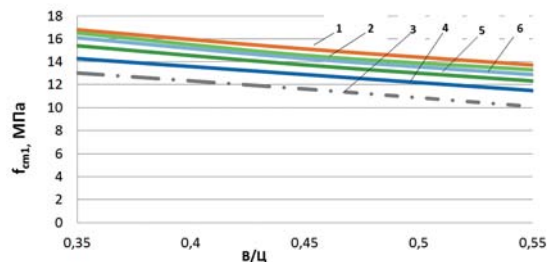


Рис. 3. Вплив добавок при їх загальному вмісті 0,5% від маси цементу на міцність бетону при стиску (f_{cm1}) у віці 1 доби (без врахування водоредукуючого ефекту)
1 – C-3, 2 – Melflux, 3 – бетон без добавок, 4 – ЛСТМ+C-3, 5 – ЛСТМ+ Melflux, 6 – C-3+Melflux, (в комплексних добавках компоненти прийняті в рівних масових співвідношеннях)

У віці 28 днів, при постійних значеннях V/C , вплив комплексних добавок, що включають ЛСТМ і C-3, ЛСТ і Melflux, C-3 і Melflux є практично однаковим. Навіть без врахування водоредукуючого ефекту всі ці добавки збільшують міцність на 20...25%. Найбільший ефект збільшення міцності спостерігається при низьких значеннях V/C .

Поєднання трьох добавок – Melflux, ЛСТМ, C-3 веде до деякого зниження їх позитивного ефекту в ранньому віці на міцність бетону при постійних значеннях V/C (рис. 4).

Позитивний вплив комплексних добавок на міцність бетону, суттєво збільшується при врахуванні їх водоредукуючого ефекту. Останній можна розрахувати за формулою:

$$VPE = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де V – витрата води при додаванні пластифікуючої добавки без зменшення початкової рухомості ($OK = 16...20$ см) бетонної суміші; V_0 – витрата води для бетонної суміші без вмісту пластифікатора.

Водоредукуючий ефект (VPE) досліджених добавок змінювався в межах 13...28%. На величину водоредукуючого ефекту найбільший вплив становить тип пластифікуючої добавки. Найкращий водоредукуючий ефект показала добавка на основі по-

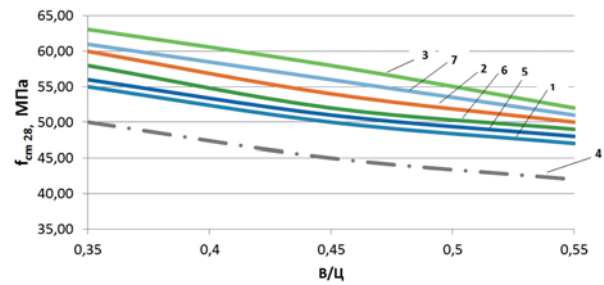


Рис. 4. Вплив добавок при їх загальному вмісті 0,5% від маси цементу на міцність при стиску (f_{cm28}) у віці 28 днів. (з врахуванням водоредукуючого ефекту)

1 – ЛСТМ, 2 – C-3, 3 – Melflux, 4 – бетон без добавок, 5 – ЛСТМ+C-3, 6 – ЛСТМ+ Melflux, 7 – C-3+ Melflux, (в комплексних добавках компоненти прийняті в рівних масових співвідношеннях)

лікарбокситанного ефіру (25...30%) нижчий VPE – добавки на основі лігносульфонату і нафталінформальдегіду (10...15%). При оцінці спільного впливу добавок різного типу найкращий VPE спостерігається при поєднанні суперпластифікатора Melflux і пластифікатора ЛСТМ в однакових співвідношеннях. В даному випадку VPE знаходиться в межах 24...28%, що наближається до ефекту отриманого при окремому введенні добавки Melflux. Деяко нижчий VPE показали комплексна добавка Melflux і C-3, а також добавка із трьох компонентів Melflux, C-3, ЛСТМ. Аналізуючи спільний вплив добавок за потрібною діаграмою можна встановити, межі добавок, що забезпечують максимальний водоредукуючий ефект: Melflux – 50...55%, C-3 – 10...15%, ЛСТМ – 30...35%. (рис.5)

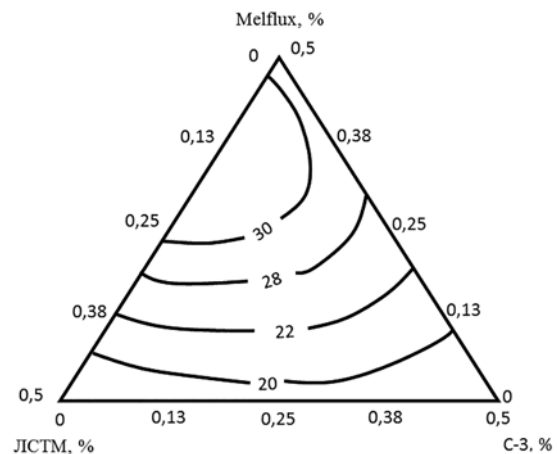


Рис. 5. Спільний вплив добавок на VPE

Пряма залежність між підвищенням міцності і VPE спостерігається при зміні вмісту в бетоні лише конкретної добавки. Загальна залежність між приростом міцності в однодобовому віці (Δf_{cm1}), та і у віці 28 днів (Δf_{cm28}) і VPE не є однозначною для бетонів з добавками різних видів (рис. 6).

Приріст міцності подвійних комплексних добавок C-3 і Melflux, а також потрібних в системі ЛСТМ, C-3, Melflux наближається до приросту міцності отриманого при окремому введенні добавки Melflux. Найкращі добавки, що забезпечують максимальний приріст міцності за рахунок врахування їх водоредукуючого ефекту, наведені в табл. 3.

Визначення оптимальних складів комплексної добавки залежить від конкретних умов оптимізації. Такими умовами можуть бути: наприклад, забезпечення максимальної міцності бетону в 1 добу при постійній рухомості бетонної суміші або забезпечення максимальної рухомості бетонної суміші без зниження ранньої міцності, та інші.

На рис. 7 показано приклад графо-аналітичного вибору області оптимальних складів комплексної добавки за умови досягнення бетоном міцності на стиск на 1 добу не менше 12 МПа, у 28 днів не менше 60 МПа із забезпеченням пластифікуючого ефекту не менше 20%.

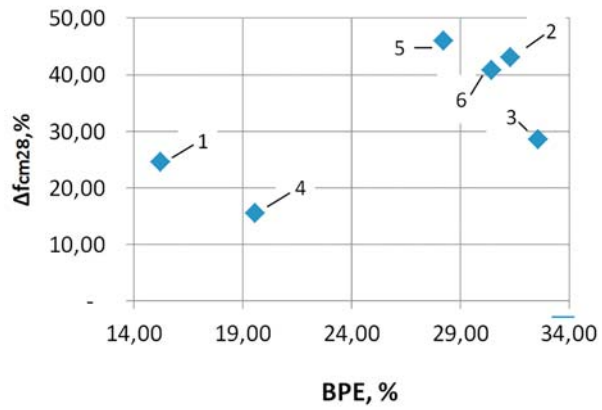
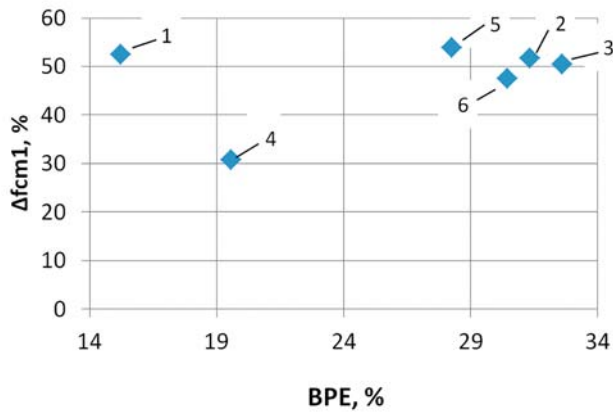


Рис. 6. Залежності зміни міцності (Δfcm) від ВРЕ, %
1 – C-3; 2 – Melflux; 3 – ЛСТМ+Melflux; 4 – ЛСТМ+C-3; 5 – C-3+Melflux; 6 – ЛСТМ+C-3+Melflux. Загальний вміст добавок 0,5% від маси цементу. (в комплексних добавках компоненти прийняті в рівних масових співвідношеннях)

Таблиця 3.

Значення приросту міцності бетонної суміші з врахуванням ВРЕ*

Добавки	Співвідношення за масою	ВРЕ, %	Δfcm1, %	Δfcm28, %
C-3	-	15,22	52,49	24,55
Melflux	-	31,30	51,72	43,18
ЛСТМ+C-3	1:1	19,57	30,78	15,60
ЛСТМ+Melflux	1:1	32,61	50,44	28,57
C-3+Melflux	1:1	28,26	53,87	46,08
ЛСТМ+C-3+Melflux	1:1:1	30,43	47,50	40,86

* – загальний вміст добавки 0,5% від маси цементу

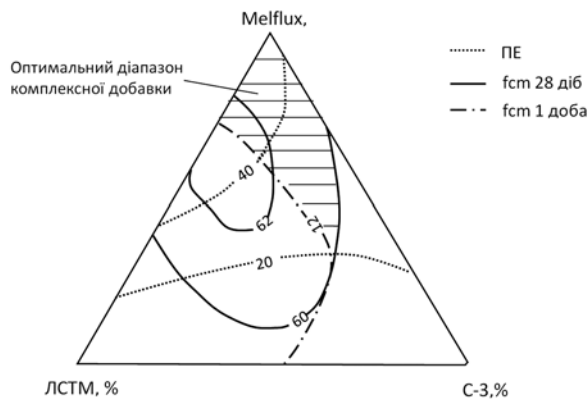


Рис. 7. Приклад вибору області оптимальних складів комплексної пластифікуючої добавки

Область складів комплексних добавок, що забезпечують необхідні рівні заданих параметрів, розраховували за математичними моделями, коефіцієнти яких наведені в табл. 1, 2. З рис. 7 випливає, що така область становить: Melflux – 25...35%, C-3 – 40...50%, ЛСТМ – 25...35%.

Отримані математичні моделі міцності бетону з врахуванням ефекту впливу пластифікуючих добавок, дозволяють запропонувати розрахункові формули для вибору Ц/В при проектуванні складів бетонної суміші з добавками. Як показує аналіз (рис. 8) при введенні добавок зберігається лінійна залежність міцності бетону від Ц/В. При апроксимації експериментальних даних, розрахункову формулу міцності бетону можна представити у вигляді загальної залежності виду, що узгоджується з відомими рекомендаціями [4]:

$$f_{cm} = kAR_{ц} \left(\frac{Ц}{В} + v \right), \quad (3)$$

де k – коефіцієнт який враховує вид добавки, A, v – коефіцієнти, що враховують якість вихідних параметрів, вік бетону умови тверднення, R_ц – активність цементу, МПа, Ц/В – цементно-водне відношення.

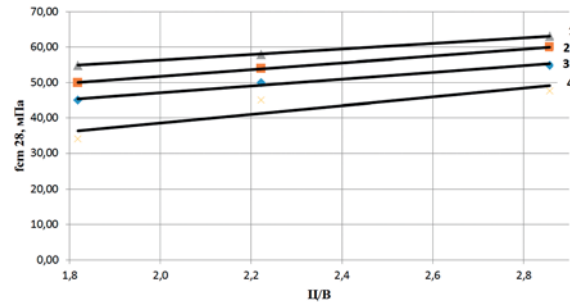


Рис. 8. Залежність міцності бетону у віці 28 діб (fcm28) від Ц/В.
1 – Melflux, 2 – ЛСТМ(0,166%)+C-3(0,166%)+Melflux(0,166%), 3 – C-3 (0,5%), 4 – ЛСТМ (0,5%)

В табл. 4 наведені розрахункові значення коефіцієнтів k і v (A = 0,44). [1]

Таблиця 4.

Значення коефіцієнтів у рівнянні міцності (3)

Вид пластифікуючої добавки	Коефіцієнти рівняння	
	k	v
Melflux (0,5%)	0,43	2,98
C-3 (0,5%)	0,44	3,4
ЛСТМ (0,5%)	0,35	5,22
ЛСТМ(0,166%)+C-3(0,166%)+Melflux(0,166%)	0,55	1,16

Виконані дослідження показали можливість раціонального поєднання суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу з пластифікуючими добавками інших видів і створення ефективних комплексних добавок, що характеризуються високими пластифікуючим та водоредуруючим ефектами. Аналіз поліноміальних моделей отриманих з допомогою планів «склад-технологія-властивості» дозволяє виконати необхідні розрахунки для оптимізації складів комплексних добавок і знаходження основних параметрів складів бетонних сумішей з їх застосуванням.

Література:

- Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства. Київ.: Основа, 2007 – 616с.
- Вознесенский В. А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ. В. Вознесенский, Т. В. Лященко, Б. Л. Огарков ; ред. В. А. Вознесенский. – Киев : Вища школа, 1989. – 327 с.
- Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Житковський В.В. Розв'язування будівельно-технологічних задач метода математичного планування експерименту: Навч. посібник. Рівне: НУВГП, 2011. – 175 с.
- Баженов Ю.М. Технология бетона. Учебник. Москва.: Изд-во АСВ, 2002 – 500 с.